TÉCNICA

REVISTA DE ENGENHARIA, DOS ALUNOS DO I.S.T.

92
ABRIL
1938

"LUSALITE"

fibro-cimento nacional

INCOMBUSTÍVEL
LEVE
RESISTENTE
ISOLADOR
IMPUTRESCÍVEL

EM

Tubos para pressões hidráulicas de 3 a 12 K.os/cm.2
Chapas onduladas para coberturas
Chapas lisas para revestimento de tetos, tabiques, etc.
Produtos da Sociedade Portuguesa de Fibro-cimento

ÚNICOS CONCESSIONÁRIOS:

CORPORAÇÃO MERCANTIL PORTUGUESA, L.da

Rua de S. Nicolau, 123

Telefones: 2 3948 — 2 8941 — **LISBOA** — Telegramas: **Lusalite**

Barricas de 180 kilos

Sacos de juta de 50 kilos

Sacos de papel de 50 kilos

Sede: Rua do Caes de Santarem, 64, 1.º — LISBOA
Filial do Norte: Rua Formosa, 297, 1.º — PORTO

AGÊNCIAS EM TODO O PAÍS

NÚMERO
92
Abril — 1938

TÉCNICA

REVISTA DE ENGENHARIA
DOS
ALUNOS DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
Redacção e Administração: AV. ROVISCO PAIS, IST / LISBOA-N./ TEL. 49144 (linha 50)

BIBLIOTECA I.S.T.

DIRECTOR
LUÍS GUIMARÃIS LOBATO
ADMINISTRADOR
F. BURNAY DE MENDONÇA
BIBLIOTECÁRIO
PEDRO ARSÉNIO NUNES
CORPO REDACTORIAL
JOSÉ M. P. ATHAYDE
JOSÉ MANUEL FIGUEIRA
ISABEL GAGO

NÚMERO AVULSO..... 5$00

ASSINATURAS:

	3 N.os	6 N.os	12 N.os
Continente e Ilhas	12$00	23$00	44$00
Colónias Portuguesas e Espanha...	—	30$00	55$00
Estrangeiro...	—	40$00	70$00

EDITOR E PROPRIETÁRIO
ASS. DOS ALUNOS DO I. S. T.

COMPOSTO E IMPRESSO
NAS
OFICINAS FERNANDES
RUA CRUZ DOS POIAIS, 103
TELEFONE 2 7784 // LISBOA

Instituto Superior Técnico
N.º 861
- BIBLIOTECA -

SUMÁRIO

		Págs.
Estructura da Luz — Hipótese dos Quanta — Métodos de Estatística	António da Silveira (Prof. de Física Geral e Experimental do I. S. T.)	529
O nivelamento geométrico do Canal do Tejo	Eng.º Civil (E. M.) Amílcar de Melo	569
Relatório da Direcção e Administração da «Técnica», do ano lectivo de 1936-37	Eng. Civil Manuel Bravo e Luiz de Guimarãis Lobato	589
Do Mundo Técnico		593
Notas Bibliográficas		596
Publicações recebidas		597

PERMITIDAS AS TRANSCRIÇÕES QUE INDIQUEM:
"TECNICA,,
REVISTA DE ENGENHARIA, DOS ALUNOS DO I. S. T.

FUNDAÇÕES GARANTIDAS

Um processo especial
para cada caso

Eng. Ricardo E. Teixeira Duarte

Captações de águas

Consolidações do solo

Sondagens geológicas

PROJECTO E EXECUÇÃO DE TODAS AS FUNDAÇÕES DE RESPONSABILIDADE FEITAS ÚLTIMAMENTE EM LISBOA

EMPRÊSA DE SONDAGENS E FUNDAÇÕES, L.DA

Rua Augusta, 280, 3.º e 4.º—LISBOA

EMULSÕES

de asfalto para estradas

Todos os tipos e percentagens

TELEFONE 20879
Telegramas: Epalda — LISBOA

FÁBRICA EM SACAVÉM

Granulados de mármores

para exportação e para o país

Mosaicos de granulados de mármore

OS MAIS BONITOS
OS MAIS RESISTENTES
OS MAIS VANTAJOSOS

Soc. Portuguesa CADAN

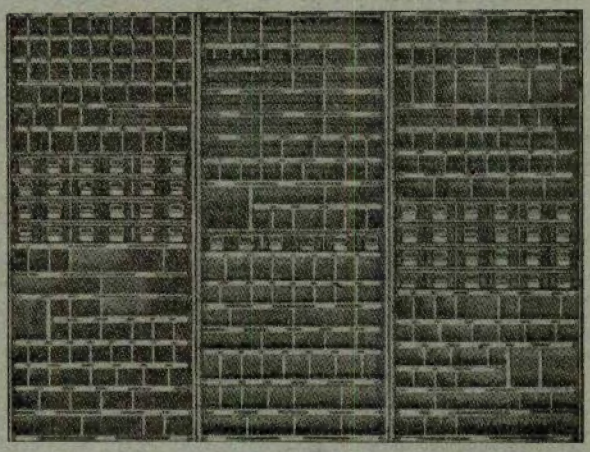
Rua D. Estefania, 42

Telefone 47812 *Lisboa*

FABRICA PORTUGAL

S. A. R. L.

Armações desmontáveis em chapa de aço para armazenagem de peças de automóveis, ferragens, etc., etc.



Rua Febo Moniz -- LISBOA -- Tel. 47157/9

União Eléctrica Portugueza, S. A.

SEDE SOCIAL

Rua Duque de Loulé, 240 — PORTO

CAPITAL { Acções..... 40:000 contos
Obrigações 30:500 contos

ELECTRICIDADE DO LINDOSO

FORÇA { Hidráulica..... 40:000 HP
Térmica ..... 20:000 HP

Potência já contratada 20:000 HP
Potência disponível... 22:000 HP

Extensão total das linhas em exploração: 1:000 quilómetros

A **U. E. P.** tem as melhores tarifas e concede as maiores facilidades para electrificação de fábricas e para abastecimento de rêdes de distribuïção nos Distritos de: **Viana do Castelo, Braga, Pôrto, Aveiro, Coimbra, Vizeu e Leiria.**

Consultai a U. E. P.

CIMENTO

SECIL

Experimentem a nova embalagem em sacos de papel, absolutamente segura, impermeável e sem devolução

Delegação em Lisboa: R. DO COMERCIO, 56, 3.º

Endereço telegráfico: SECIL—Lisboa
TELEFONES: 2 8201, 2 8202 e 6 1852

FÁBRICA EM OUTÃO (SETÚBAL)

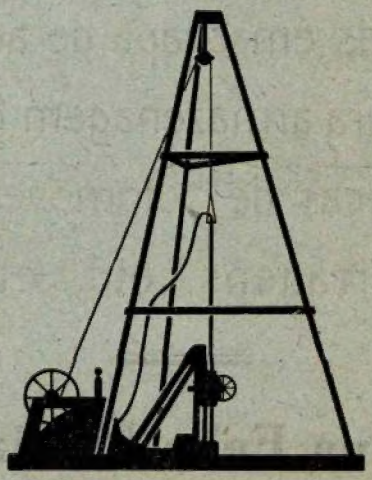
Azeitão 404 Setúbal 283

Sondages. Etanchements. Consolidations "Procédés Ródio"

Sondagens geológicas
Estudo da resistência e permeabilidade de terrenos; laboratório geofísico
Consolidação e impermeabilisação de terrenos e alvenarias por meio de injecções de cimento, produtos químicos, emulsão betuminosa Shellperm, etc.
Estacas de beton armado, sistema **Ródio** sem fazer trepidar o solo
Rebocos comprimidos por «cement gun»
Fundações em terrenos difíceis por congelação artificial, ou baixando o nível da agua friática.

Sociedade Anónima com séde em PARIS

As melhores referências no paiz e no estrangeiro



Engenheiro delegado para Portugal

Walter Weyermann

P. do Município, 32-2.º--LISBOA Tel. 2 8685

TÉCNICA

LUIZ DE GUIMARÃES LOBATO
DIRECTOR

ANO XIII - N.º 92 ABRIL 1938

Estructura da Luz — Hipótese dos Quanta Métodos de Estatística

POR ANTÓNIO DA SILVEIRA
Prof. de Física Geral e Experimental do I. S. T.

(Conclusão)

III PARTE

Equilíbrio do radiamento

Partição da energia

Vamos mostrar que os métodos da estatística clássica, onde se admite que cada sistema possui uma certa individualidade e é susceptível de passar por uma sucessão contínua de estados, conduzem a resultados contrários à experiência. Em particular das leis da Mecânica estatística deduz-se rigorosamente o teorema da equipartição da energia e êste teorema conduz à lei de Lord Rayleigh que é incompatível com a experiência.

Começaremos por nos ocupar da distribuïção da energia pelos diferentes graus de liberdade dum sistema. Primeiro vamos derivar da lei de distribuïção de Boltzmann-Gibbs uma lei geral de equipartição que diz *existir uma função das coordenadas e dos momentos cujo valor médio é kT para cada coordenada ou para cada momento considerado.* Em seguida mostraremos que esta lei se reduz ao *princípio da equipartição da energia* para tôdas as coordenadas ou momentos que contribuem para a energia com termos quadráticos.

a) *A lei geral de equipartição*

Escrevamos a lei de Boltzmann sob a forma

$$\int \ldots \int A e^{-\frac{E}{kT}} dQ_1 \ldots dP_n = 1$$

e efectuemos uma integração parcial relativamente a Q_1 por exemplo:

$$\left| \int \ldots \int A e^{-\frac{E}{kT}} Q_1 dQ_2 \ldots dP_n \right|_{Q_1 \text{ inf.}}^{Q_1 \text{ sup.}} + \int \ldots \int A e^{-\frac{E}{kT}} \frac{Q_1}{kT} \frac{\partial E}{\partial Q_1} dQ_1 \ldots dP_n = 1 \qquad (103)$$

Para interpretarmos esta equação consideraremos dois casos:

1.º) E é independente de Q_1;

2.º) E depende de Q_1 de tal modo que o seu valor devém infinito quando Q_1 devém infinita.

Teremos um exemplo do primeiro caso quando Q_1 representa uma coordenada de posição duma molécula dum gaz diluído na ausência de campos de fôrças exteriores. Nestes casos o segundo termo é nulo. Os casos que interessam são aquêles em que E devém infinita com Q_1, esta coordenada tomando então nos limites ou os valores 0 e ∞ ou os valores $+\infty$ e $-\infty$. Será o caso se Q_1 representa um deslocamento associado a uma energia potencial que aumenta além de todo o limite com a coordenada. É o caso ainda se a variável em questão representa uma impulsão linear: a um valor infinito positivo ou negativo da impulsão corresponde um valor infinito da energia cinética. Nestes casos o primeiro termo de (103) é nulo em ambos os limites e a equação toma a forma

$$\int \ldots \int A e^{-\frac{E}{kT}} \left(Q_1 \frac{\partial E}{\partial Q_1} \right) dQ_1 \ldots dP_n = kT \ .$$

Mas o primeiro membro representa o valor médio da quantidade entre parêntesis, e portanto

$$\overline{\left(Q_1 \frac{\partial E}{\partial Q_1} \right)} = \ldots\ldots = \overline{\left(P_n \frac{\partial E}{\partial P_n} \right)} = kT \ : \qquad (104)$$

É a *lei geral da equipartição* que pretendíamos estabelecer.

Notem que aqui tomou-se não uma média no tempo para um sistema único, mas uma média num mesmo instante para todos os sistemas do conjunto.

b) *A equipartição da energia.*

Em muitos casos a coordenada Q_α contribui para a energia ùnicamente com um termo da forma

$$E_\alpha = \frac{1}{2} a_\alpha Q_\alpha^2 \ ,$$

onde a_α é uma constante. É o caso se Q_α representa um deslocamento associado a uma fôrça elástica que obedece à lei de Hook, ou se a variável representa uma impulsão linear ou angular.

Nestes casos (104) reduz-se a

$$\overline{E}_\alpha = \frac{1}{2} k T \ , \qquad (105)$$

que traduz o conhecido *princípio da equipartição da energia para tais coordenadas ou momentos.*

Êste princípio é uma consequência da hipótese que *a energia é uma função quadrática e homogénea das coordenadas e dos momentos.* Se esta hipótese se não verifica não ha equipartição.

c) *Partição da energia na Teoria da relatividade*

Vejamos ràpidamente os desvios relativamente à equipartição quando se utilizam as leis da relatividade no estudo do movimento das moléculas dum gás em vez das leis newtonianas, válidas sòmente para pequenas velocidades.

Na Mecânica relativística a energia total duma partícula é da forma

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

e as impulsões lineares

$$p_x = \frac{m_0 \dot{x}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{etc.} \qquad (106)$$

Como

$$v^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 \quad ,$$

definindo o momento total pela equação

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

obtemos

$$E = c\sqrt{p^2 + m_0 c^2} \; .$$

A lei geral da equipartição dá então

$$\overline{p_x \frac{\partial E}{\partial p_x}} = \overline{p_x c \, (p^2 + m^2 c^2)^{-\frac{1}{2}} p_x} = kT \; .$$

Substituindo aqui (106) obtemos

$$\overline{\left(\frac{m_0 \dot{x}^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right)} = \ldots = kT$$

e somando

$$\overline{\left(\frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right)} = 3\,kT. \qquad (107)$$

Comparemos êste resultado tirado da lei geral de equipartição com o valor da energia *cinética* média duma molécula tirada da teoria da relatividade. Temos

$$\overline{E}_{cin.} = m_0 c^2 \overline{\left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right)}; \qquad (108)$$

desenvolvendo em série (107) e (108) e combinando-as vem

$$\overline{E}_{cin.} = \frac{3}{2} kT + m_0 c^2 \overline{\left(\frac{1}{8} \frac{v^4}{c^4} + \frac{1}{8} \frac{v^6}{c^6} + \frac{15}{128} \frac{v^8}{c^8} + \ldots \right)} \; .$$

Às baixas temperaturas as velocidades das moléculas são pequenas, o parêntesis é despresível e o princípio de equipartição subsiste. Para as altas temperaturas podemos em primeira aproximação substituir $\overline{v^4}$ pelo seu valor dado pela Mecânica newtoniana :

$$\overline{v^4} = 15 \left(\frac{kT}{m_0} \right)^2$$

e então vem

$$E = \frac{3}{2} kT + \frac{15}{8M_0} \left(\frac{kT}{c} \right)^2 + \ldots$$

onde M_0 é o pêso molecular.

Como era de esperar, o termo correctivo é tanto maior quanto menor fôr a massa das partículas e quanto mais elevada fôr a temperatura.

Se concebermos um gás com um pêso atómico tão baixo como o do electrão, aproximadamente 1/1800 do do hidrogénio monoatómico, verificamos que à temperatura ambiente o termo correctivo representa apenas 6×10^{-6} % do primeiro termo, e, numa estrêla à temperatura de 30.000° representa apenas ainda 6×10^{-4} %. Quere dizer, para tôdas as temperaturas ordi-

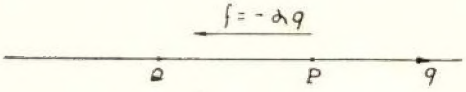
nárias podemos admitir que a partição da energia se faz de acôrdo com a Mecânica newtoniana para tôdas as partículas com uma massa da ordem da do electrão.

Na III parte ocupar-nos hemos dos desvios em relação à equipartição devidos à intervenção das restrições quânticas.

Oscilador harmónico (Planck)

Apliquemos agora os resultados da Mecânica estatística a um conjunto de osciladores de Planck. Cada oscilador será constituído por uma partícula P de massa m obrigada a mover-se sôbre uma recta sob a acção duma fôrça elástica proporcional à distância instantânea da partícula a um centro fixo O, e dirigida para êsse centro: $f = \alpha q$.

A energia total do oscilador será



$$E = \frac{\alpha}{2} q^2 + \frac{1}{2m} p^2 = Aq^2 + Bp^2 ,$$

considerando nula a energia da partícula em repouso na sua posição de equilíbrio.

As equações de Hamilton dão

$$\dot{q} = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{p}{m} \qquad \text{e} \qquad \dot{p} = -\frac{\partial E}{\partial q} = -\alpha q .$$

Derivando a primeira e eliminando p obtemos

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0 , \qquad \text{com} \qquad \omega^2 = \frac{\alpha}{m} ,$$

cujo integral geral é

$$q = q_0 \cos(\omega t - \delta) .$$

O movimento espontâneo do sistema é pois um movimento oscilatório harmónico de freqüência

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}} = \frac{1}{\pi}\sqrt{AB} , \qquad (109)$$

independente de q_0, ou de E.

Concebamos agora um grande número N de osciladores harmónicos e procuremos a sua repartição mais provável pelos diferentes estados de energia susceptíveis de variação contínua.

Planck fêz uso da representação de Gibbs: a fase dum oscilador é representada por um ponto de coordenadas (p, q) no plano destas duas variáveis, e a sua trajectória será uma elipse

$$\frac{q^2}{\frac{E}{A}} + \frac{p^2}{\frac{E}{B}} = 1 \qquad (110)$$

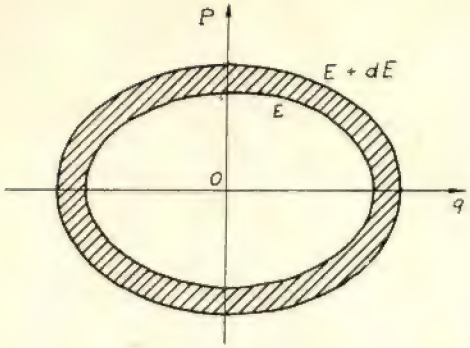
de semi-eixos

$$a = \sqrt{\frac{E}{A}} \qquad \text{e} \qquad b = \sqrt{\frac{E}{B}} .$$

q oscila pois entre $+a$ e $-a$, e p entre $-b$ e $+b$.

Consideremos os sistemas cuja energia está compreendida entre E e $E + dE$ e procuremos a expressão do elemento $d\Omega$ do plano das fases que lhes corresponde. Os estados de energia E têm os seus pontos representativos sôbre a elipse (110) e os estados de energia $E + dE$ tem os seus pontos representativos sôbre uma elipse adjacente da primeira e de semi-eixos.

$$a' = \sqrt{\frac{E + dE}{A}} \qquad \text{e} \qquad b' = \sqrt{\frac{E + dE}{B}} .$$



Esta elipse é descrita com a mesma freqüência porque o oscilador sendo harmónico ν é independente de E.

O elemento d'área $d\Omega$ do plano das fases é pois a área compreendida entre estas duas elipses adjacentes.

Ora a área da elipse interior é

$$\int p\,dq = \pi ab = \frac{\pi E}{\sqrt{AB}} ,$$

e a da elipse exterior

$$\int p\,dq = \pi a'b' = \frac{\pi (E + dE)}{\sqrt{AB}} ,$$

de sorte que

$$d\Omega = \frac{\pi dE}{\sqrt{AB}} = \frac{dE}{\nu} . \qquad (111)$$

O número de osciladores com energias compreendidas entre E e $E + dE$ é portanto

$$A\,e^{-\frac{E}{kT}} \frac{dE}{\nu} .$$

Hipótese dos quanta da energia

A teoria electromagnética das interacções da matéria e do radiamento e o princípio da equipartição da energia conduziram a uma lei de repartição espectral do radiamento, a lei de Rayleigh-Jeans, em contradição com os factos experimentais para as altas freqüências, e absurda mesmo num certo sentido, porque dela resulta um valor infinito para a densidade total da energia, a uma temperatura qualquer, como veremos mais adiante. (1)

Procurando evitar estas conseqüências das teorias clássicas, Planck começa por considerar que a energia média dum oscilador harmónico de freqüência ν exposto ao radiamento contido num recinto à temperatura T, deve depender não só da temperatura T mas também da densidade de energia da radiação de freqüência ν presente no recinto.

Aplicando ainda as leis do electromagnetismo Planck obteve, como veremos, para valor da densidade da energia das radiações de freqüência compreendida entre ν e $d\nu$

$$u_\nu\,d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \overline{E}_\nu d\nu \quad \text{ergs} \quad \text{cm}^{-3} \qquad (112)$$

$\overline{E}_\nu$ designando a energia total média dum oscilador de freqüência ν.

Fazendo nesta equação $\overline{E}_\nu = kT$ de acôrdo com a lei da equipartição, é-se conduzido à lei de Rayleigh-Jeans incompatível com a experiência.

Planck decide-se então a abandonar a lei de equipartição e introduz uma ideia nova: admite que os seus osciladores, de que êle supõe constituída a matéria, só podem emitir energia por *quanta* de grandeza proporcional à freqüência. Com esta hipótese e aplicando uma estatística discontínua a concepção contínua do radiamento chega como veremos à conclusão que cada oscilador de freqüência ν deve possuir uma energia média

(1) Notem que energia infinita implica massa infinita.

$$\bar{E}_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \text{ ergs} , \qquad (113)$$

onde h é uma constante universal.

Note-se que esta ideia não implicava necessàriamente uma estructura discontínua do radiamento uma vez emitido.

Numa primeira teoria *(erste Fassung der Quantentheorie)* Planck admitiu que os osciladores só podiam tomar certos estados de energia quantificados; daqui resultava que tanto no que respeita a absorpção como no que respeita a emissão as trocas de energia entre a matéria e o radiamento se faziam por quanta. Mas então o radiamento teria necessàriamente uma estructura discontínua.

Planck acanhou-se perante uma conseqüência tão subversiva da sua própria ideia e esboçou uma outra teoria *(zweite Fassung der Quantentheorie)* menos radical, na qual admitia que a matéria pode absorver energia radiante duma maneira contínua, mas que só a pode emitir por quanta.

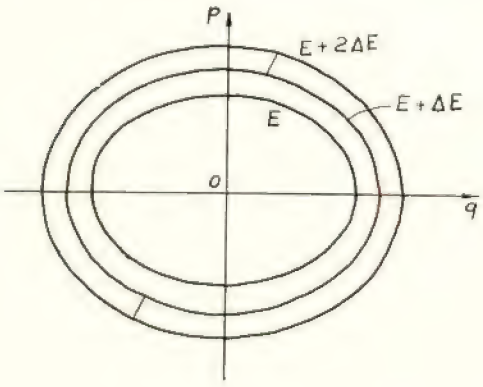
A descoberta do efeito foto-eléctrico e a sua *genial interpretação* por Einstein, o estudo das fluctuações da energia do radiamento e os trabalhos de Bohr sôbre a estructura do átomo acabaram por impôr a primeira forma, a forma mais radical, da teoria de Planck. *A absorpção e a emissão seriam discontínuas não sòmente em virtude da estructura dos osciladores, mas também em virtude da própria natureza do radiamento.*

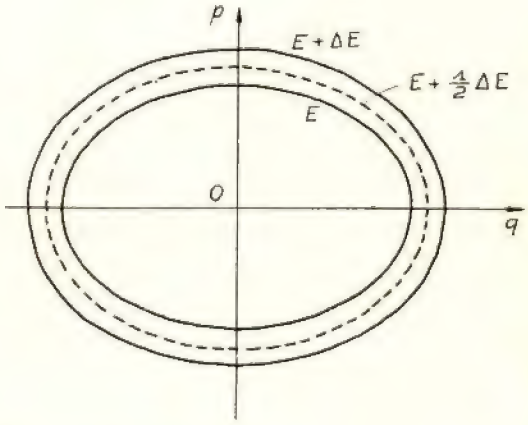
Abandonemos então com Planck, e sem pezar, a concepção clássica da continuïdade dos estados de energia. Indo considerar valores discontínuos da energia, todos êles de igual probabilidade «à priori» devemos conceder-lhes células de igual área no espaço representativo.

Na primeira fase da teoria, tendo em vista a representação de Gibbs, Planck admite que só certas elipses são possíveis e que as elipses que correspondem aos estados sucessivos de energias

$$E , \quad E + \triangle E , \quad E + 2 \triangle E \ldots.$$

limitam áreas anulares iguais.





Na segunda fase da teoria a energia dum oscilador pode variar duma maneira contínua, mas como a estatística não permite separar os elementos, só podemos observar a energia média. Um oscilador pode absorver duma maneira contínua, mas só pode emitir duma maneira discontínua, por *quanta*. Os pontos de fase acham-se igualmente repartidos por tôda a área compreendida entre as duas elipses E , $E + \triangle E$, mas o valor da energia que intervém é a média de tôdas estas energias, isto é a energia que corresponde à elipse intermédia.

Seja como fôr, a igual probabilidade «à priori» de cada um dêstes estados energéticos exige que as células tenham tôdas a mesma área:

$$\triangle \Omega = \int_{E}^{E+\triangle E} p\,dq = \frac{\triangle E}{\nu}.$$

Como ν é uma constante, para que os $\triangle \Omega$ sejam iguais é preciso que $\triangle E$ seja constante. Designando por h o valor comum dos $\triangle \Omega$ vem

$$\triangle E = h\nu \tag{114}$$

que é a *relação do quantum de Planck.* [1]

Os níveis energéticos possíveis do oscilador são pois

$$0\,,\ h\nu\,,\ 2h\nu\,,\ 3h\nu \ldots \quad \text{na primeira teoria}$$

e

$$\frac{h\nu}{2}\,,\ \frac{3h\nu}{2}\,,\ \frac{5h\nu}{2}\,,\ \frac{7h\nu}{2} \quad \text{na segunda teoria.}$$

Na primeira teoria temos então

$$E_n = nh\nu \qquad n = 0\,,\ 1\,,\ 2 \ldots; \tag{115}$$

na segunda teoria E já não é um múltiplo de $h\nu$, mas podemos pôr

$$E_n = nh\nu + \rho:$$

o oscilador possui n quanta inteiros $h\nu$ e um resíduo $\rho < h\nu$; o número n é a única quantidade que se acha submetida às leis do acaso, enquanto que ρ, que toma naturalmente valores diferentes, num campo de radiamento estacionário, aumenta continuamente e uniformemente em função do tempo.

Para um grande número de osciladores ρ terá por valor médio $\frac{h\nu}{2}$ e então teremos em vez de (115):

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu\,. \tag{116}$$

Esta hipótese dos *quanta* de emissão conduz também para o radiamento à fórmula de Planck, mas a relação entre a energia média dum oscilador e a temperatura já não é dada por (113), mas por

$$\overline{E}_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}, \quad \text{ou}$$

$$\overline{E}_\nu = \frac{h\nu}{2}\,\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,. \quad [2]$$

Planck tirou algumas conseqüências interessantes desta nova fórmula:

Quando $T = 0$, $E_0 = \frac{h\nu}{2}$ e não zero. Esta energia residual persiste mesmo ao zero absoluto, mas não pode ser emitida porque é inferior a $h\nu$: é de certo modo uma energia *ligada.*

---

[1] O leitor que se interessa deve ler a memória de Planck publicada no C. R. do Congresso Solvay de 1912 e a sua discussão.

[2] A eqüação (112) é então substituida pela seguinte:

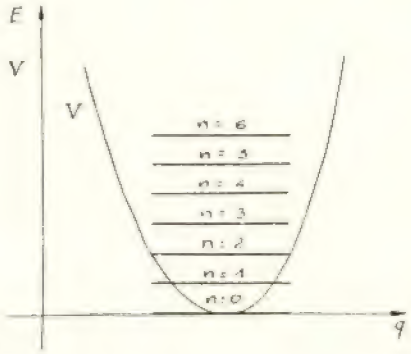
$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\left(\overline{E}_\nu - \frac{h\nu}{2}\right)d\nu.$$

A segunda forma da teoria de Planck teve de ser abandonada após os trabalhos de Einstein, mas a Mecânica ondulatória mostra que o sistema possui no seu mais baixo estado quântico uma energia E_0 maior do que a que lhe corresponde em repouso na posição de equilíbrio, e conduz a um valor igual a metade da diferença das energias de dois níveis consecutivos: $\frac{h\nu}{2}$, quere dizer conduz precisamente a uma expressão da forma (116).

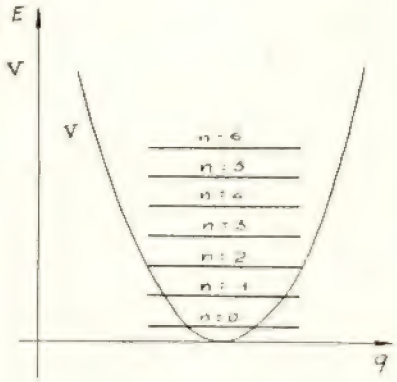
Mais adiante ocupar-nos-hemos dos argumentos que fizeram prevalecer o primeiro ponto de vista.

A existência dum *ponto zero da energia* é característica da Mecânica quântica e melhora o acôrdo da teoria com a experiência. Êste ponto zero da energia tem uma grande importância na Mecânica estatística e a sua existência está ligada com o *Princípio de incerteza* de Heisenberg como veremos no próximo ano.

Nas figuras seguintes acham-se representados os níveis energéticos do oscilador na antiga teoria dos *quanta* e na Mecânica ondulatória:



Níveis da energia dum oscilador harmónico segundo a antiga Teoria dos quanta



Níveis da energia dum oscilador harmónico segundo a Mecânica ondulatória

Condições de quantificação

a) Consideremos ainda uma partícula de massa m sujeita a mover-se sôbre uma recta Oq entre dois pontos fixos A e B à distância l. A partícula reflecte-se sucessivamente nestes pontos e a cada reflexão a sua impulsão p muda simplesmente de sinal: $-\frac{l}{2} \leq q \leq +\frac{l}{2}$, $p = \pm p_n$

O espaço das fases é ainda o plano (p, q) mas as trajectórias são agora rectângulos de base l. (Figura na página seguinte). A condição de quantificação é

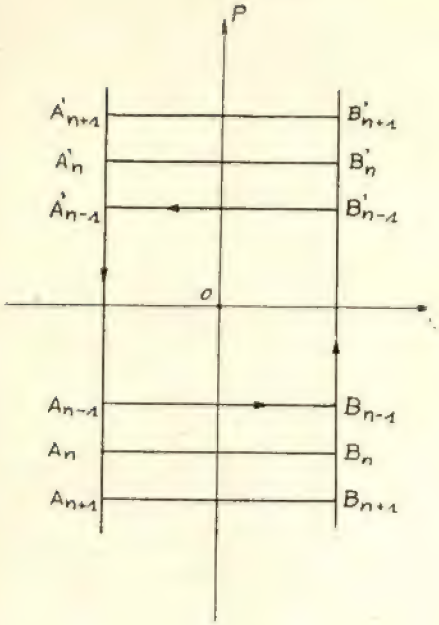
$$\int p\,dq = nh \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{donde} \qquad p_n = \frac{nh}{2l} \qquad (117)$$

A área do rectângulo $A_n B_n A'_n B'_n$ é nh e dois rectângulos correspondentes a dois valores sucessivos de n limitam uma área h formada de duas bandas de largura $\frac{h}{2l}$.

A energia só pode tomar os valores

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}. \qquad (118)$$

b) A partícula pode finalmente ter a liberdade de se deslocar no interior dum paralelopípedo de lados l_1, l_2, l_3 paralelos aos eixos Oq_1, Oq_2, Oq_3. A cada reflexão sôbre a face Oq_1, por exemplo, o momento p muda de sinal, de sorte que temos três condições de quantificação análogas a (117) e que são



$$p_1 = \frac{n_1 h}{2 l_1} \qquad n_1 = 0, 1, 2 \ldots$$

$$p_2 = \frac{n_2 h}{2 l_2} \qquad n_2 = 0, 1, 2 \ldots \qquad (119)$$

$$p_3 = \frac{n_3 h}{2 l_3} \qquad n_3 = 0, 1, 2 \ldots$$

A trajectória cobre no espaço das fases uma superfície a 3 dimensões limitando um volume

$$8\, p_1 p_2 p_3 l_1 l_2 l_3 = n_1 n_2 n_3 h^3 .$$

O volume de cada célula é h^3, pois $\triangle n_\alpha = \pm 1$.
A energia total só pode tomar os valores

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{1}{2\,m}\left(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2\right) = \frac{h^2}{8\,m}\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2}\right) \qquad (120)$$

Duma maneira geral Planck enunciou a quantificação dos sistemas com s graus de liberdade tomando células do espaço das fases tôdas de grandeza h^s. As condições de quantificação de Wilson-Sommerfeld são

$$\int p_\alpha \, dq_\alpha = n_\alpha h \qquad \alpha = 1, 2, \ldots s .$$

Na teoria de Schrödinger as condições quânticas de Wilson-Sommerfeld são substituidas pelas condições de *aceitabilidade* das funções de onda.

Estas concepções têm um grande parentesco com o princípio da incerteza de Heisenberg. Segundo êste princípio não podemos definir as condições iniciais do movimento com uma precisão ilimitada; se cometermos um êrro $\triangle p$ sôbre p e um êrro $\triangle q$ sôbre q a precisão máxima corresponde a

$$\triangle p . \triangle q = h ,$$

quere dizer precisamente a um domínio do plano das fases com as dimensões duma célula elementar.

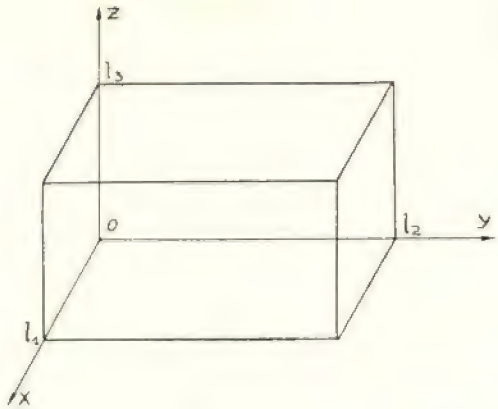
A Mecânica ondulatória de Luiz de Broglie associa como sabem a cada partícula uma onda que a guia e determina a sua trajectória. Êste terceiro problema conduz-nos assim naturalmente ao estudo da propagação de ondas num recinto paralelopipédico.

Distribuïção estatística do radiamento

Primeiro vamo-nos colocar no ponto de vista electromagnético e utilizar a lei da equipartição da energia para demonstrar a lei de Rayleigh-Jeans.

Sabemos já que o equilíbrio entre a matéria e o radiamento contidos no interior dum recinto não depende da natureza nem da forma das parêdes do recinto. Podemos então para simplificar os cálculos, utilizar como fêz Lord Rayleigh um recinto paralelopipédico de parêdes perfeitamente conductoras e de arestas l_1, l_2, l_3.

Vamos tratar o problema do equilíbrio do radiamento ùnicamente, admitindo que as leis da Mecânica estatística se aplicam.



Características dum conductor perfeito

Vejamos primeiro as características dum condutor perfeito.

A primeira equação de Maxwell

$$K\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = c \text{ rot } \vec{H} - \sigma \vec{E}$$

mostra que σ só será infinitamente grande se $\vec{E}$ for infinitamente pequeno. No interior dum condutor perfeito temos pois idênticamente

$$\vec{E} = 0$$

e por conseguinte

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \ .$$

Por outro lado, se não há fôrças electromotrizes aplicadas, de origem térmica ou química, por exemplo, a segunda equação de Maxwell

$$\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = - c \text{ rot } \vec{E}$$

dá

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0 \ .$$

No interior dum condutor perfeito não há pois *nem campo eléctrico nem campo magnético variável.* Se existir um campo electromagnético exterior a superfície do condutor perfeito será de discontinuidade para o campo e cobrir-se-há duma densidade determinada de electricidade verdadeira e de fôlhas de corrente, densidade que tem por papel precisamente proteger o interior contra as perturbações exteriores. Portanto:

1) No interior dum condutor perfeito o campo eléctrico é nulo. Como a componente tangencial do deslocamento $\vec{D}$ é contínua sôbre a superfície *o campo eléctrico é normal à superfície.*

2) No interior dum condutor perfeito $\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0$, de sorte que, pondo de parte o caso dum campo magnético constante: $\vec{H} = 0$ e $\vec{B} = 0$.

A componente normal da indução $\vec{B}$ sendo contínua, *o campo magnético é tangencial à superfície do condutor perfeito.*

3) Daqui resulta que o vector de Poynting $c(\vec{E} \wedge \vec{H})$ é paralelo a $\vec{J}$. No interior do condutor perfeito não penetra nem campo eléctrico, nem campo magnético, nem energia electromagnética.

Um condutor perfeito é um reflector perfeito das ondas electromagnéticas.

O nosso paralelopipedo cheio de radiamento é um sistema absolutamente isolado.

1.º) *Raciocínio de Jeans*

Posto isto cada uma das grandezas eléctricas ou magnéticas, satisfaz à equação de propagação das ondas:

$$\text{lor.}\, \psi = \text{lap.}\, \psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \ , \qquad (121)$$

a função de onda ψ podendo ser um escalar ou um vector. Na mecânica ondulatória ψ representa a amplitude de probabilidade.

Aqui só nos vão interessar as soluções da forma $f(x, y, z)\,\varphi(t)$.

O desenvolvimento em série de Fourier duma função arbitrária de x, y, z, satisfazendo a certas condições aos limites, fornece-nos uma fiada de termos da forma

$$Q_{\alpha\beta\gamma} \begin{matrix}\cos\\ \operatorname{sen}\end{matrix}(\alpha x) \begin{matrix}\cos\\ \operatorname{sen}\end{matrix}(\beta y) \begin{matrix}\cos\\ \operatorname{sen}\end{matrix}(\gamma z)\ , \tag{122}$$

os coeficientes $Q_{\alpha\beta\gamma}$ sendo dados por relações conhecidas.

a) *Potencial escalar eléctrico*

Se ψ representa o potencial escalar eléctrico, podemos pôr $\psi = 0$ sôbre as faces do paralelopípedo; as condições aos limites são portanto

$$\psi = 0 \text{ sôbre os planos } \begin{cases} x = 0 & x = l_1\ ; \\ y = 0 & y = l_2\ ; \\ z = 0 & z = l_3\ . \end{cases} \tag{123}$$

ψ será então da forma

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \sum_{n_1}\sum_{n_2}\sum_{n_3} Q_{n_1 n_2 n_3} \operatorname{sen}\frac{n_1\pi x}{l_1} \operatorname{sen}\frac{n_2\pi y}{l_2} \operatorname{sen}\frac{n_3\pi z}{l_3}\ , \tag{124}$$

onde os $Q_{n_1 n_2 n_3}$ são funções do tempo. Os números n_1, n_2, n_3, são inteiros quaisquer e os somatórios estendem-se de zero a infinito.

Escrevendo que esta expressão satisfaz à eqüação de propagação, obtemos

$$\pi^2\left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2}\right) Q_{n_1 n_2 n_3} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 Q_{n_1 n_2 n_3}}{\partial t^2} = 0\ ,$$

de sorte que os Q são funções harmónicas do tempo com uma freqüência

$$\nu = \frac{c}{2}\sqrt{\left(\frac{n_1}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{l_3}\right)^2}\ .$$

ψ toma então a forma

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \sum_{n_1}\sum_{n_2}\sum_{n_3} Q_{on} \operatorname{sen}\frac{n_1\pi x}{l_1} \operatorname{sen}\frac{n_2\pi y}{l_2} \operatorname{sen}\frac{n_3\pi z}{l_3}\ .\ \begin{matrix}\cos\\ \operatorname{sen}\end{matrix}\, 2\pi\nu_n t\ , \tag{125}$$

Q_{on} sendo constante e o índice n indicando por comodidade o grupo (n_1, n_2, n_3).

Esta solução representa uma sobreposição de ondas estacionárias; cada um dos termos do somatório corresponde a um dos modos possíveis de oscilação própria do recinto; ψ passa por zero ou atinge o seu máximo em todos os pontos no mesmo instante.

b) *Campo eléctrico*

O campo eléctrico $\vec{E}$ deve satisfazer à condição de ser normal às faces do paralelopípedo; por exemplo E_x deve anular-se para

$$\begin{cases} y = 0\ , \\ y = l_2\ ; \end{cases} \quad \begin{cases} z = 0\ , \\ z = l_3\ ; \end{cases} \quad \text{mas não para} \quad \begin{cases} x = 0\ , \\ x = l_1\ . \end{cases} \tag{126}$$

Como para o potencial teremos um desenvolvimento em série de Fourier da forma geral seguinte:

$$E_x = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} q_{xn} \cos \frac{n_1 \pi x}{l_1} \operatorname{sen} \frac{n_2 \pi y}{l_2} \operatorname{sen} \frac{n_3 \pi z}{l_3} ,$$

$$E_y = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} q_{yn} \operatorname{sen} \frac{n_1 \pi x}{l_1} \cos \frac{n_2 \pi y}{l_2} \operatorname{sen} \frac{n_3 \pi z}{l_3} , \qquad (127)$$

$$E_z = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} q_{zn} \operatorname{sen} \frac{n_1 \pi x}{l_1} \operatorname{sen} \frac{n_2 \pi y}{l_2} \cos \frac{n_3 \pi z}{l_3} ,$$

onde $q_{xn}\, q_{yn}\, q_{zn}$ são funções harmónicas do tempo de freqüência ν_n , por exemplo:

$$q_{xn} = q_{oxn} \cos(2\pi\nu_n t - \varepsilon_n) . \qquad (128)$$

Como o campo eléctrico deve satisfazer em todo o ponto e em todo o instante à eqüação

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0$$

obtemos a condição

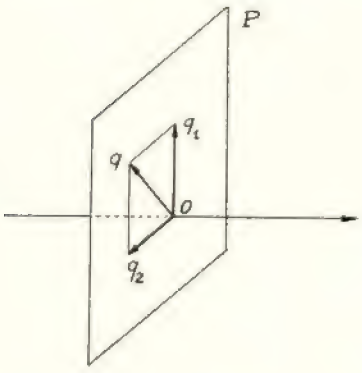
$$q_{xn} \frac{n_1}{l_1} + q_{yn} \frac{n_2}{l_2} + q_{zn} \frac{n_3}{l_3} = 0 \qquad (129)$$

Se considerarmos q_{xn}, q_{yn}, q_{zn} como componentes dum vector $\vec{q}$ (eliminamos o indice por comodidade), a condição (129) atesta que êste vector jaz num plano P normal à recta de cosenos directores proporcionais a $\frac{n_1}{l_1}, \frac{n_2}{l_2}, \frac{n_3}{l_3}$.

Tomemos neste plano dois eixos rectangulares; o vector $\vec{q}$ pode decompor-se segundo êstes eixos:

$$\vec{q}_1 = \vec{q}_2 + \vec{q}_3 \qquad (130)$$

Sejam $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ e $(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$ os cosenos directores dêstes eixos; se $\vec{q}_1$ e $\vec{q}_2$ jazem em P devemos ter



$$\alpha_1 \frac{n_1}{l_1} + \beta_1 \frac{n_2}{l_2} + \gamma_1 \frac{n_3}{l_3} = 0$$

e

$$\alpha_2 \frac{n_1}{l_1} + \beta_2 \frac{n_2}{l_2} + \gamma_2 \frac{n_3}{l_3} = 0. \qquad (131)$$

A equação (130) escreve-se então

$$\begin{aligned} q_x &= \alpha_1 q + \alpha_2 q_2 , \\ q_y &= \beta_1 q_1 + \beta_2 q_2 , \\ q_z &= \gamma_1 q_1 + \gamma_2 q_2 ; \end{aligned} \qquad (132)$$

quere dizer, decompuzemos a oscilação polarizada numa direcção qualquer em duas oscilações polarizadas em direcções rectangulares. A cada uma destas oscilações corresponde um sistema de ondas electromagnéticas estacionárias cujos planos de onda são paralelos a P.

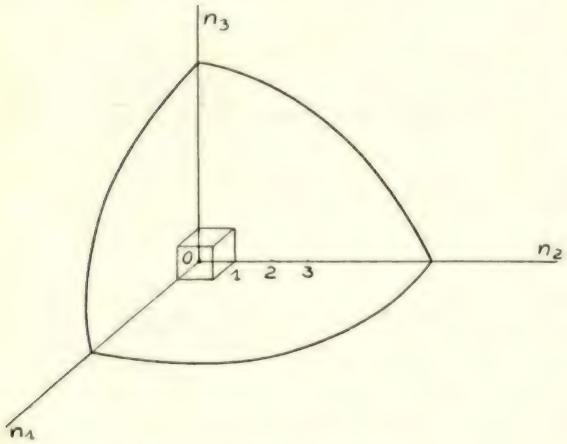
A direcção de propagação, normal a P, tem por cosenos directores $\frac{n_1}{l_1}, \frac{n_2}{l_2}, \frac{n_3}{l_3}$.

O campo eléctrico existe no plano de onda.

c) *Número de modos próprios de oscilação.*

Calculemos o número de modos próprios de vibração do paralelopípedo. Cada modo corresponde a um terno de valores n_1, n_2 n_3 e a cada um dêstes ternos correspondem dois modos de vibração possíveis q_1 e q_2 polarizados em ângulo recto.

Tomemos três eixos ortogonais On_1, On_2, On_3; marquemos sôbre êles os valores *inteiros* e sucessivos dos números n_1, n_2, n_3, e suponhamos construída uma rêde paralelopipédica.



A cada vértice da rêde corresponde um modo possível de vibração. Na Mecânica ondulatória cada vértice da rêde representa uma função de onda $\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z)$.

Para termos agora o número de freqüências próprias compreendidas entre zero e um certo valor dado ν tal que

$$\left(\frac{2\nu}{c}\right)^2 = \left(\frac{n_1}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{l_3}\right)^2, \qquad (133)$$

basta contar o número de pontos representativos de coordenadas inteiras (número de vértices da rêde) compreendidos no interior do elipsoide

$$\frac{n_1^2}{\left(\frac{2\nu l_1}{c}\right)^2} + \frac{n_2^2}{\left(\frac{2\nu l_2}{c}\right)^2} + \frac{n_3^2}{\left(\frac{2\nu l_3}{c}\right)^2} = 1. \qquad (134)$$

Mas como obter *o número de freqüências próprias compreendidas entre os limites* ν *e* $\nu + d\nu$? Para isso faremos um pequeno artifício de raciocínio.

Se ν é suficientemente grande, então o número de vértices da rêde de coordenadas positivas (só êstes interessam) é igual ao número de células contidas no interior do primeiro octante, e êste número de células é igual a um oitavo do volume do elipsoide, visto que cada célula tem um volume igual à unidade, isto é

$$\frac{1}{8}\,\frac{4}{3}\,8\pi\frac{\nu^3}{c^3}\,l_1 l_2 l_3 = \frac{4}{3}\,\pi\,\frac{\nu^3}{c^3}\,V \quad \text{com } V = l_1 l_2 l_3 .$$

Como a cada terno (n_1, n_2, n_3) correspondem dois estados de polarização devemos multiplicar por dois êste resultado, e temos

$$\frac{8}{3}\,\pi\,\frac{\nu^3}{c^3}\,V.$$

Para termos agora o número de modos próprios de vibração, ou seja, o número de graus de liberdade, comprendidos entre ν e $\nu + d\nu$, diferenciamos a expressão precedente; obtemos

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,V d\nu, \qquad (135)$$

e a lei de Rayleigh-Jeans começa a surgir.

Êste resultado vale para um recinto paralelopipédico, mas Weyl e Courant provaram que êle subsiste para um recinto de forma qualquer com a condição que as freqüências sejam suficientemente grandes (comprimentos de onda pequenos em relação às dimensões do recinto).

As funções características que aparecem na nova expressão de ψ já não são naturalmente senos, mas funções que dependem da forma do recinto.

d) *Campo magnético.*

As expressões das componentes do campo magnético, satisfazendo às condições de tangência sôbre as parêdes do recinto, escrevem-se imediatamente, mas a utilização da eqüação de Maxwell.

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = - c \operatorname{rot} \vec{E}$$

tem a vantagem de nos dar as relações entre os coeficientes. Obtém-se sem dificuldade

$$\begin{aligned} H_x &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} h_{xn} \operatorname{sen} \frac{n_1 \pi x}{l_1} \cos \frac{n_2 \pi y}{l_2} \cos \frac{n_3 \pi z}{l_3} , \\ H_y &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} h_{yn} \cos \frac{n_1 \pi x}{l_1} \operatorname{sen} \frac{n_2 \pi y}{l_2} \cos \frac{n_3 \pi z}{l_3} , \\ H_z &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} h_{zn} \cos \frac{n_1 \pi x}{l_1} \cos \frac{n_2 \pi y}{l_2} \operatorname{sen} \frac{n_3 \pi z}{l_3} , \end{aligned} \tag{136}$$

com

$$\begin{aligned} h_{xn} &= \frac{c}{2\nu} \left(\frac{n_3}{l_3} (\beta_1 \dot{q}_{10} + \beta_2 \dot{q}_{20}) - \frac{n_2}{l_2} (\gamma_1 \dot{q}_{10} + \gamma_2 \dot{q}_{20}) \right) \operatorname{sen} (2\pi\nu_n t - \varepsilon_n) , \\ h_{yn} &= \frac{c}{2\nu} \left(\frac{n_1}{l_1} (\gamma_1 \dot{q}_{10} + \gamma_2 \dot{q}_{20}) - \frac{n_3}{l_3} (\alpha_1 \dot{q}_{10} + \alpha_2 \dot{q}_{20}) \right) \operatorname{sen} (2\pi\nu_n t - \varepsilon_n) , \\ h_{zn} &= \frac{c}{2\nu} \left(\frac{n_2}{l_2} (\alpha_1 \dot{q}_{10} + \alpha_2 \dot{q}_{20}) - \frac{n_1}{l_1} (\beta_1 \dot{q}_{10} + \beta_2 \dot{q}_{20}) \right) \operatorname{sen} (2\pi\nu_n t - \varepsilon_n) . \end{aligned} \tag{137}$$

Por outro lado a eqüação

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0$$

dá

$$h_{xn} \frac{n_1}{l_1} + h_{ny} \frac{n_2}{l_2} + h_{zn} \frac{n_3}{l_3} = 0 , \tag{138}$$

que mostra existir também o campo magnético no plano de onda.

e) *Energia total.*

A energia total é a soma da energia eléctrica e da energia magnética. Um cálculo longo mas simples conduz para a energia eléctrica a uma expressão que podemos pôr sob a forma

$$\frac{1}{2} \int E^2 d\tau = \frac{V}{16} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} q_n^2, \qquad V = l_1 l_2 l_3 \tag{138}$$

o somatório triplo estendendo-se não só às $\frac{8\pi\nu^3}{3c^3} V$ freqüências próprias mas também aos q_1^2 e q_2^2 pois

$$q_1^2 + q_2^2 = q_n^2 \, .$$

Cálculos análogos conduzem a escrever a energia do campo magnético sob a forma

$$\frac{1}{2}\int H^2 \, d\tau = \frac{V}{16\,(2\pi\nu)^2} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dot{q}_n^2 \, . \qquad (140)$$

A energia total toma assim a forma

$$\frac{V}{16} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \left(q_n^2 + \frac{1}{(2\pi\nu)^2} \dot{q}_n^2 \right) . \qquad (141)$$

Comparemos esta expressão com a da energia total dum oscilador harmónico linear:

$$E = \frac{\alpha}{2} \left(q^2 + \frac{1}{(2\pi\nu)^2} \dot{q}^2 \right) .$$

Vemos que cada modo de vibração polarizada rectilineamente contribui para a soma (141) com uma energia que é idêntica à dum oscilador harmónico linear.

Dêste modo o interior dum recinto, que corresponde a um número $\frac{8\pi\nu^3}{3c^3} V$ de modos de vibração independentes, pode ser assimilado a um conjunto de outros tantos osciladores harmónicos, e êstes osciladores, segundo a teoria electromagnética clássica, podem apresentar todos os graus contínuos de excitação.

Lorentz [1] mostrou que as leis de Electromagnetismo e as leis de Mecânica newtoniana se podem deduzir dum mesmo princípio hamiltoniano. Não admira pois que aplicando as eqüações do Electromagnetismo aos campos eléctrico e magnético dum modo qualquer de vibração do recinto obtenhamos uma eqüação da forma

$$\ddot{q} - (2\pi\nu)^2 q = 0 \, , \qquad (142)$$

idêntica à que resulta da aplicação das leis da Mecânica newtoniana ao oscilador harmónico ordinário.

Para obtermos finalmente a lei de Rayleigh aplicamos a êste conjunto de osciladores o princípio da equipartição da energia.

Se a cada oscilador a lei confere uma energia média kT, os $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$ osciladores electromagnéticos com freqüências compreendidas entre ν e $\nu + d\nu$ devem representar, por unidade de volume uma energia

$$\frac{8\pi\nu^2}{3} kT \, d\nu = u_\nu \, d\nu \quad \text{ergs cm}^{-3} \qquad (142)$$

onde

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \, . \qquad (144)$$

É a lei de Raylegh-Jeans, que é bem da forma $\nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$.

Debije retomou estes raciocinios e aplicou-os a um recinto de forma esférica e depois de forma qualquer. O resultado obtido foi o mesmo.

A objecção mais séria que se pode fazer à lei de Rayleigh é que ela conduz a um valor infinito para a densidade total da energia, a qualquer temperatura; com efeito

$$\int_0^\infty u_\nu \, d\nu = \frac{8\pi kT}{3c^3} \int_0^\infty \nu^2 \, d\nu = \infty \, . \qquad (145)$$

---

[1] C. R. do Congresso Solvay, 1912.

Vários foram os artifícios de raciocínio imaginados para fugir a esta conclusão. Lorentz em particular propôs limitar as freqüências a um valor ν tal que o comprimento de onda fôsse da ordem das dimensões do electrão. Mas esta freqüência é tal que as densidades de energia às temperaturas ordinárias são ainda grandes demais.

Podemos pois afirmar que o electromagnetismo clássico é incompatível com os factos experimentais, pois o resultado (145) é absolutamente inaceitável.

2.º) *Raciocínio de Planck*

Antes de abandonar o ponto de vista electromagnético vou mostrar que a lei de Rayleigh-Jeans se pode obter duma outra maneira estudando a energia média dum oscilador de Planck exposto à acção do radiamento.

Desta vez o oscilador de Planck será uma partícula electrizada de carga e e de massa m (electrão, ião, etc.) atraída para um centro fixo por uma fôrça proporcional à elongação x.

Se não houvesse emissão de energia a eqüação do movimento dêste oscilador harmónico seria

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x = 0 ,$$

mas o oscilador, que possui uma aceleração γ, vai radiar segundo as leis da electrodinâmica clássica, a potência radiada sendo proporcional ao quadro da aceleração:

$$-\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{e^2}{6\pi c^3}\gamma^2 , \qquad (146)$$

e, como sabem, esta dissipação de energia provoca um amortecimento das oscilações.

Para satisfazer ao princípio da conservação da energia Lorentz introduziu uma *fôrça dissipativa* ou *reacção do radiamento,* constantemente aplicada à partícula, e escreve que o trabalho desta fôrça é igual à energia dissipada:

$$\int_{t_1}^{t_2} \vec{R} \mid \vec{v}\, dt = -\frac{e^2}{6\pi c^3}\int_{t_1}^{t_2}\left(\frac{d\vec{v}}{dt}\right)^2 dt .$$

A partícula radia durante o intervalo $t_2 - t_1$ e nestes instantes $\gamma = 0$.

Uma integração por partes do segundo membro dá

$$\int_{t_1}^{t^2} (\vec{v} \mid \vec{R})\, dt = \frac{e^2}{6\pi c^3}\int_{t_1}^{t_2}\left(\vec{v} \mid \frac{\partial^2 \vec{v}}{dt^2}\right) dt ,$$

donde

$$\vec{R} = \frac{e^2}{6\pi c^3} \cdot \frac{\partial \vec{\gamma}}{\partial t} . \qquad (147)$$

Esta fôrça suplementar é análoga a uma fôrça viscosa

$$R = -g\dot{x} \quad , \quad g = \omega_0^2 \frac{e^2}{6\pi c^3} \qquad (148)$$

sendo o coeficiente g que determina o amortecimento do oscilador.

Notem que as duas expressões (147) e (148) não são rigorosamente equivalentes, porque o oscilador pode tomar movimentos forçados com freqüências angulares diferentes de ω_0; mas o

amortecimento electro-magnético, como fàcilmente se verifica, é extremamente fraco, o campo de ressonância e muito apertado, de sorte que o oscilador só vibra para freqüências muito vizinhas da sua própria freqüência. Podemos pois utilizar indiferentemente (147) ou (148).

Se vamos então considerar a possibilidade de absorpção dum radiamento pelo oscilador devemos fazer intervir o seu campo eléctrico na direcção do deslocamento, e a eqüação completa do movimento será

$$m\ddot{x} = -m\omega_0^2 x - g\dot{x} + eE_x . \qquad (149)$$

Procuremos a energia média do oscilador exposto ao radiamento.

O factor de amortecimento sendo extremamente fraco, não modificará a igualdade média da energia cinética e da energia potencial, de sorte que podemos tomar para valor médio da energia total

$$m\overline{v^2}. \qquad (150)$$

Para termos $\overline{v^2}$ precisamos de determinar o campo eléctrico exterior que actua sôbre o oscilador. Se êste se acha no interior dum recinto contendo radiamento isotérmico, o campo eléctrico variará duma maneira desordenada, muito complicada, mas nós podemos sempre representá-lo por um desenvolvimento em série de Fourier, ou por um integral de Fourier.

Considerando o campo eléctrico E_x durante um intervalo de tempo muito grande θ, podemos escrever

$$E_n = \sum_{1}^{\infty}{}_{(n)} A_n \cos\left(\frac{2\pi n}{\theta} t - \delta_n\right). \qquad (151)$$

Cada um dos termos dêste somatório representa uma perturbação harmónica de frequência

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{n}{\theta}, \qquad (152)$$

de sorte que num intervalo de frequências $\triangle\nu$ vamos ter um número de harmónicas

$$\triangle n = \theta \triangle \nu . \qquad (152)$$

Se suposermos que θ aumenta indefinidamente, as diversas frequências ν, múltiplos inteiros de $\frac{1}{\theta}$, vão-se aproximar indefinidamente umas das outras e a série transforma-se num integral de Fourier.

Dado o caracter linear das eqüações podemos substituír em (149) cada um dos termos de (151) e estudar em cada um dêstes casos o movimento do oscilador. O movimento total será a sobreposição dêstes movimentos simples.

Como a duração do regimen transitório é sempre muito curta, procuremos o regimen permanente substituindo o termo geral da série

$$E = A\cos(\omega t - \delta),$$

prescindindo por ora dos índices. Obtemos

$$x = a\cos(\omega t - \delta - \varphi),$$

com

$$a^2 = \frac{A^2 e^2}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + g^2\omega^2}.$$

O valor médio de v^2 será

$$\overline{v^2} = \overline{a^2\omega^2} = \frac{1}{2}\cdot\frac{A^2 e^2 \omega^2}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + g^2\omega^2}. \qquad (154)$$

Para termos a energia total é preciso calcular $\overline{(\Sigma v)^2}$, mas os termos rectângulos em que intervêm produtos de funções de duas frequências diferentes anulam-se, como sabem, e portanto

$$E = \sum_n m v^2 = \sum_{1(n)}^{\infty} \frac{1}{2} \cdot \frac{m A_n^2 e^2 \omega^2}{m^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + g^2 \omega^2} \cdot \qquad (155)$$

Relacionemos agora esta energia média (155) com a densidade média da energia do radiamento incidente.

Ora a densidade da energia magnética do radiamento electromagnético é igual à densidade da energia eléctrica, de sorte que a densidade total da energia do radiamento é

$$E^2 = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 \ .$$

Por outro lado, em virtude da isotropia, podemos escrever

$$\overline{E_x^2} = \overline{E_y^2} = \overline{E_z^2} = \frac{1}{3} \overline{E^2} \quad ,$$

e, como os termos rectângulos desaparecem, temos

$$\overline{E_x^2} = \frac{1}{2} \sum_n A_n^2 \quad . \qquad (156)$$

A densidade da energia do radiamento exterior é pois

$$u = \frac{3}{2} \sum_1^{\infty} A_n^2 . \qquad (157)$$

Para obter à lei de Rayleigh-Jeans, Planck transforma êste somatório no integral duma função contínua de ν . Vejamos como isso é possível. Com efeito, no cálculo de ΣA_n^2 se se passa dum termo A_k ao seguinte A_{k+1} , a variação de freqüência é

$$\Delta\nu = \frac{1}{\theta} \quad ; \qquad (158)$$

podemos pois escrever a densidade de energia sob a forma

$$u = \frac{3\theta}{2} \sum_1^{\infty} A_n^2 \Delta\nu \quad , \qquad (159)$$

e se θ aumenta indefinidamente podemos substituir $\Delta\nu$ por $d\nu$.

Ora se considerarmos os A_n correspondentes a um pequeno intervalo de freqüências $d\nu$, que contenha todavia um número muito grande de vezes $\frac{1}{\theta}$, êstes A_n têm valores que podem diferir muito uns dos outros; portanto para podermos substituir o somatório por um integral duma função contínua de ν é necessário substituir os A_n^2 pelo seu valor médio tomado nêste intervalo. Teremos então

$$u = \frac{3\theta}{2} \int_0^{\infty} \overline{A_n^2} \, d\nu = \int_0^{\infty} u_\nu \, d\nu \quad , \qquad (160)$$

pondo

$$u_\nu \, d\nu = \frac{3}{2} \overline{A_n^2} \, d\nu \ . \qquad (161)$$

Anàlogamente teremos agora para a energia total média (150) do oscilador exposto ao radiamento

$$\overline{E} = \frac{1}{3}\int_0^\infty \frac{me^2 w^2 u_\nu \, d\nu}{m^2 (w_0^2 - w^2)^2 + g^2 w^2}, \qquad (162)$$

mas sempre com a reserva expressa da completa incoerência das radiações.

Planck invoca em seguida a extrema pequenez do coeficiente g para fazer um cálculo aproximado dêste integral.

Como aquele coeficiente é relativamente muito pequeno o ressoador só será sensível à acção das radiações cujas freqüências difiram muito pouco da sua própria freqüência. O máximo da função integranda será de tal modo agudo para $\omega = \omega_0$ que pràticamente podemos substituir em todos os termos ω por ω_0, excepto naturalmente em $\omega - \omega_0$. (1)

Quanto a u_ν a sua variação com ω é muito mais lenta e podemos substituí-la pelo valor constante correspondente a $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$. Esta simplificação dá

$$\overline{E} = \frac{me^2 u_{\nu_0}}{3g^2}\int_0^\infty \frac{d\nu}{\frac{4m^2}{g^2}(\omega - \omega_0)^2 + 1}. \qquad (163)$$

Fazendo

$$y = \frac{2m}{g}(\omega - \omega_0),$$

vem

$$\overline{E} = \frac{c^3 u_{\nu_0}}{8\pi^2 \nu_0^2}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{1 + y^2},$$

donde

$$\overline{E} = u_\nu \frac{c^3}{8\pi\nu^2}. \qquad (164)$$

Ora a lei de equipartição da energia, que é uma conseqüência da Mecânica estatistica clássica concede ao nosso ressoador uma energia média a kT, portanto

$$\overline{E} = kT = u_\nu \frac{c^3}{8\pi\nu^2},$$

donde

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT, \qquad (165)$$

que é a lei de Rayleigh-Jeans.

---

(1) Verifiquemos que o factor numérico $\alpha = \frac{g}{m\omega}$, sem dimensões, é muito pequeno em relação à unidade, por exemplo da ordem de 10^{-7}.

Temos

$$\alpha = \frac{\omega e^2}{6\pi m c^3} = \frac{e^2}{3\lambda mc^2}.$$

Supondo o electrão esférico de raio r, com a carga uniformemente repartida à sua superfície, e utilizando a fórmula que dá a massa eléctromagnética temos

$$m = \frac{e^2}{6\pi r c^2},$$

e por consequência

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}.$$

Ora r é da ordem de 10^{-13} cm, e, mesmo para o ultravioleta, λ é superior a 10^{-5}; portanto α é de ordem inferior a 10^{-7}.

Em resumo: *o primeiro método de raciocínio, de Jeans, consiste em aplicar a estatística clássica aos diferentes modos próprios de vibração electromagnética dum recinto; o segundo método de raciocínio, de Planck, consiste em aplicar a estatística clássica aos osciladores materiais; ambos os métodos dão o mesmo resultado, porque em ambos intervêm osciladores, e ambos conduzem à lei de Rayleigh-Jeans incompatível com os factos experimentais.*

Aplicação duma estatística discontínua ao electromagnetismo clássico

a) *Ainda a hipótese de Planck*

Da análise minuciosa de tôdas as demonstrações da lei de Rayleigh resultou a convicção de que esta incompatibilidade era uma conseqüência fatal das leis do Electromagnetismo e da Mecânica estatística clássica.

Planck foi o primeiro a compreender que as dificuldades só desapareciam renunciando à continuïdade da sucessão dos estados de energia.

Numa primeira fase da teoria Planck admite que os seus osciladores são incapazes de reagir com quantidades *arbitràriamente pequenas* de energia radiante; é necessário que a energia atinja um certo valor *finito* ε para que os osciladores materiais possam emiti-la ou absorvê-la.

Isto equivalia a abandonar a equipartição da energia pois, nesta ordem de ideias, um oscilador podia não possuir energia nenhuma.

Mas Planck para se afastar o menos possível da estatística clássica, a-fim de conservar aos elementos de igual volume do espaço das fases uma igual probabilidade «à priori», admite como já vimos anteriormente, que as variações bruscas de energia são múltiplos inteiros duma unidade, dum *quantum* ε: se n é um número inteiro, a energia dum estado possível dum oscilador é:

$$E_n = n\,\varepsilon$$

b) *Nova expressão da energia média dum oscilador*

Com esta hipótese, profundamente revolucionária, Planck deduz uma nova expressão da energia média dum oscilador, e obtém uma lei de repartição espectral do radiamento que concorda excelentemente com a experiência.

Consideremos um número muito grande N de osciladores tendo cada um uma freqüência determinada, e admitamos com Planck que a sua energia só pode variar por *quanta* ε. Sendo U a energia total, a energia média dum oscilador será

$$\overline{E} = \frac{U}{N}, \qquad (166)$$

e o número de grãos de energia

$$P = \frac{U}{\varepsilon} = N\frac{\overline{E}}{\varepsilon} \qquad (167)$$

O problema de estatística que então se põe é o seguinte: *distribuir os P grãos de energia pelos diferentes osciladores, que por hipótese só podem tomar os estados energéticos*

$$0\,,\ 1\varepsilon\,,\ 2\varepsilon\,,\ldots\ n\varepsilon\ldots \qquad (168)$$

e procurar a distribuïção mais provável

Para esquematizar assimilaremos cada um dêstes estados a uma célula na qual poderemos colocar um ou mais osciladores. Uma repartição determinada será caracterizada pelos números

$$N_0\,,\ N_1\,,\ N_2,\ldots\ N_n\ldots \qquad (169)$$

de osciladores, a que correspondem respectivamente as energias (168). Atribuindo uma *individualidade* a cada oscilador a distribuïção (169) pode ser obtida de

$$\Pi = \frac{N!}{N_0!\, N_1! \ldots N_n! \ldots}$$

maneiras diferentes, e, se procurarmos a distribuïção que torna máximo Π, com as condições evidentes

$$\Sigma N_n = N ,$$

e

$$\Sigma n \varepsilon N_n = U \qquad \text{ou} \qquad \Sigma n N_n = P , \tag{170}$$

obtemos por um raciocínio já conhecido:

$$N_n = A e^{-n\beta\varepsilon} , \tag{171}$$

a constante A determinando-se pela primeira condição (170).

A constante β deve evidentemente ser igual a kT a-fim-de que esta estatística discontínua concorde com a estatística das moléculas submetidas á agitação térmica.

Noutros termos a relação

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

válida na estatística clássica, valerá ainda, em virtude do *Princípio de correspondência*, para grandes números quânticos; mas sendo independente do número quântico, uma vez verificada para grandes números quânticos, valerá ainda para números quânticos quaisquer.

A probabilidade dum oscilador, em equilíbrio térmico, se achar no estado n, será então

$$\Pi_n = \frac{N_n}{N} = \frac{e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}}}{\Sigma e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}}} \tag{172}$$

e a nova expressão da energia média dum oscilador

$$\bar{E} = \frac{U}{N} = \Sigma n \varepsilon \Pi_n = \frac{\varepsilon \Sigma n e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}}}{\Sigma e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}}} . \tag{173}$$

Ora no denominador figura a soma duma progressão geométrica que se calcula em termos finitos:

$$\sum_0^\infty e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} ;$$

quanto ao numerador êle é simplesmente, à-parte o sinal, a derivada do denominador em ordem a $\frac{\varepsilon}{kT}$:

$$\sum_0^\infty n e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^2} ,$$

de sorte que

$$\overline{E} = \varepsilon \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \quad . \tag{174}$$

c) *Lei de Planck*

A expressão da densidade u_ν da energia dada por (164) em função da energia média dum oscilador (174) é agora

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \quad , \tag{175}$$

e, se se deseja obter uma lei conforme à lei de Wien

$$u_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad ,$$

é necessário que ε seja proporcional à freqüência ν do oscilador.

Ora o estudo da energia dum oscilador harmónico linear mostrou-nos (114) que o coeficiente de proporcionalidade entre o *quantum* ε de energia e os elementos h de igual extensão em fase que lhe correspondem é precisamente a freqüência ν do oscilador.

Pondo então

$$\varepsilon = h\nu \ ,$$

vem

$$\overline{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad , \tag{176}$$

e obtemos finalmente a notabilíssima *fórmula de Planck:*

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad . \tag{177}$$

d) *Raciocínio de Debije*

Debije em vez de aplicar esta estatística discontínua aos osciladores aplica-a aos sistemas de ondas estacionárias no interior dum recinto. Neste caso são as ondas estacionárias de Jeans que representam o papel de células pelas quais se repartem os osciladores. Seguindo uma via exactamente paralela Debije obtem para êstes osciladores electromagnéticos, na distribuïção mais provável, uma densidade de energia dada por (175). Para obter a lei de Wien é necessário fazer $\varepsilon = h\nu$ o que conduz de novo à fórmula de Planck (177).

e) *A distribuïção mais provável é satisfeita pela quási totalidade das complexões possíveis.*

Quando demonstrámos a lei de distribuïção de Boltzmann-Gibbs procurámos a distribuïção mais provável e considerámos o logaritmo da probabilidade desta distribuïção como proporcional à entropia S. Exprimamos agora o logaritmo da probabilidade máxima em função de N e de P, ou em função de A e de β.

Temos primeiro

$$N = A \Sigma e^{-n\beta\varepsilon} = \frac{A}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \ ,$$

e

$$P = \Sigma n N_n = \frac{Ae^{-\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2} .$$

Dividindo membro a membro vem

$$\frac{P}{N} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1};$$

donde

$$e^{-\beta\varepsilon} = \frac{N + P}{P},$$

e

$$A = N(1 - e^{-\beta\varepsilon}) = \frac{N^2}{N + P}.$$

Calculemos agora *log* Π; temos

$$\begin{aligned}
\log \Pi &= N \log N - \Sigma N_n \log N_n \\
&= N \log N - A \Sigma e^{-n\beta\varepsilon} (\log A - \log n \beta \varepsilon) \\
&= N \log N - N \log A + \beta \varepsilon P \\
&= N \log N - N \log A + P \log \frac{P + N}{P} \\
&= N \log N - N \log \frac{N^2}{N + P} + P \log \frac{P}{N + P}
\end{aligned}$$

e finalmente

$$\log \Pi = (N + P) \log (N + P) - N \log N - P \log P. \qquad (178)$$

Em vez de procurarmos o número de complexões que correspondem à distribuïção mais provável e de tomarmos o seu logaritmo, podemos procurar o *número total* de complexões compatíveis com as ligações (170) impostas ao conjunto.

Fixemos a cada um dos N ressoadores uma etiqueta e distribuamos por êles as P unidades de energia. Êstes grãos de energia *sem individualidade*, vão tomar a etiqueta do ressoador a que pertencem. Distribuir os grãos de energia equivale pois a atribuir uma etiqueta a cada grão.

Uma dada complexão corresponderá a uma certa maneira de distribuir as diversas etiquetas e duas complexões só se diferenciarão pelo número de cada espécie de etiquetas.

O número de complexões será igual ao número de combinações completas dos N ressoadores tomados P a P:

$$\Pi' = \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)!\, P!}. \qquad (179)$$

Se N e P são muito grandes, podemos despresar a unidade em face de N e $N + P$, e *a distribuïção mais provável é de tal modo a mais provável que o número de complexões que lhe correspondem é pràticamente igual ao número total de complexões possíveis.* De facto despresando a unidade em face de N e $N + P$ e utilizando a fórmula simplificada de Stirling obtemos

$$\log \Pi' = (N + P) \log (N + P) - N \log N - P \log P \qquad (180)$$

que é idêntica a (178).

Quere dizer, *tanto faz considerar o número de complexões correspondentes à distribuïção mais provável como considerar o número total de complexões e tomar o logaritmo.*

f) *Outra dedução da energia média dum oscilador*

Calculemos a entropia S a partir de (180); temos

$$S = k \log \Pi' = k\Big((N + P) \log (N + P) - N \log N - P \log P\Big); \qquad (181)$$

mas como

$$\frac{P}{N} = \frac{\bar{E}}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{U}{N},$$

vem

$$S = kN\left\{\left(1 + \frac{\overline{E}}{\varepsilon}\right)\log\left(1 + \frac{\overline{E}}{\varepsilon}\right) - \frac{\overline{E}}{\varepsilon}\log\frac{\overline{E}}{\varepsilon}\right\},$$

fórmula devida também a Planck.

Utilizemos a relação entre a energia média $\overline{E}$ e a temperatura T.

Se fizermos variar a energia total U, a energia média $\overline{E}$ variará, e se não houver trabalho exterior será

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}.$$

Para um único oscilador teremos então uma entropia $s = \frac{S}{N}$ tal que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \overline{E}} = \frac{R}{\varepsilon}\log\left(1 - \frac{\varepsilon}{\overline{E}}\right),$$

donde tiramos para a energia média dum oscilador

$$\overline{E} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}, \tag{182}$$

que coincide com (174).

Para satisfazer à lei de Wien devemos finalmente fazer $\varepsilon = h\nu$.

Êste segundo método em que tomámos o número total de complexões compatíveis com as ligações impostas conduz pois, em virtude da enormidade dos números N e P, ao mesmo resultado que o primeiro método que consiste em tomar o número de complexões da distribuïção mais provável (1).

Esta expressão da energia média dum oscilador pode ainda obter-se doutras maneiras que, em princípio não diferem da precedente. Encontram-se na memória que Planck apresentou ao Congresso Solvay em 1912.

Finalmente há ainda um outro método de Darwin e Fowler, (2) baseado sôbre a aplicação dos métodos de integração das funções de variável imaginária e que permite generalizar êstes métodos de estatística; mas não insistirei.

Comparação dos resultados

a) É interessante comparar êste resultado com o fornecido pela teoria clássica:

$$\overline{E}_{cl} = kT \tag{183}$$

$$\overline{E}_{qt} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{184}$$

Para temperaturas muito elevadas, tais que $\frac{k\nu}{kT} \ll 1$, podemos desenvolver em série o denominador de (184) e limitarmo-nos ao segundo termo; neste caso

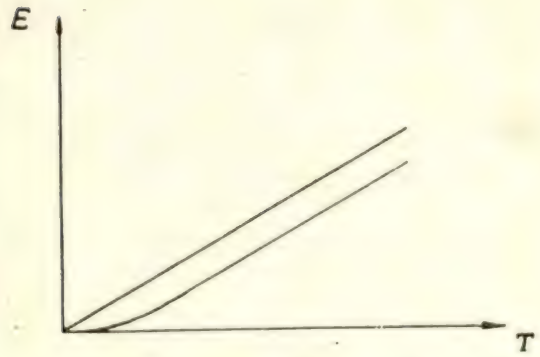
$$\overline{E}_{qt} = \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{kT}} = kT \tag{185}$$

e os resultados clássico e quântico coincidem.

(1) Compare com os métodos dos conjuntos canónicos e microcanónicos.

(2) Darwin e Fowler — Phil. Mag., 1922.

Mas às baixas temperaturas as divergências são importantes. A figura ao lado que representa E em função de T ilustra estas divergências.



As diferenças são muito nítidas para temperaturas da ordem de grandeza ou inferiores a

$$T_0 = \frac{h\nu}{k} .$$

b) Conservando a fórmula

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\overline{E} \quad (186)$$

a que chegamos quer pelo estudo dum conjunto de osciladores harmónicos materiais, quer pelo estudo dos diferentes modos próprios de oscilação dum recinto de parêdes condutoras, mas introduzindo a hipótese dos quanta de energia, obtivemos para a energia média $\overline{E}$ dum oscilador em equilíbrio térmico não a expressão clássica (183), mas a expressão nova (184), e substituindo esta nova expressão de $\overline{E}$ em (186) obtivemos finalmente não a fórmula de Rayleigh-Jeans

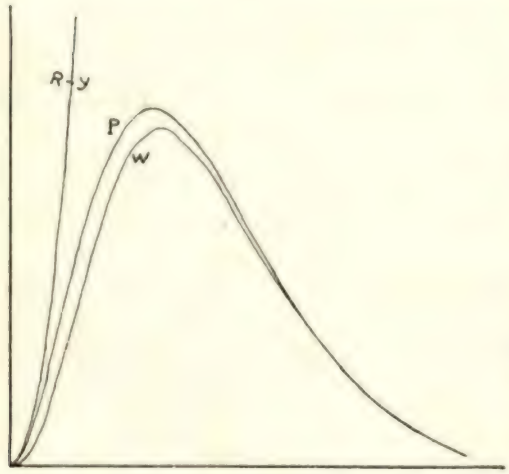
$$u(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT , \quad (187)$$

mas a fórmula de Planck

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} . \quad (188)$$

Se $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ é-se conduzido, como vimos, ao valor $\overline{E} = kT$ e em seguida à fórmula de Rayleigh; mas se supõe que $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ então obtém-se $\overline{E} = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ que substituída em (186) conduz não à fórmula de Planck, mas a uma fórmula que tinha sido proposta por Wien em 1896:

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} . \quad (189)$$



A figura ao lado, que se obteve marcando em abcissas a variável $x = \frac{h\nu}{kT}$ e em ordenadas as energias, dá a apresentação gráfica destas três fórmulas.

A diferença característica está em que segundo a fórmula de Rayleigh a energia cresce indefinidamente com a freqüência, enquanto que segundo as fórmulas de Wien e de Planck a energia passa por um máximo e tende em seguida ràpidamente para zero. O máximo da lei de Wien acha-se situado em relação ao da lei de Planck do lado das grandes freqüências.

A energia dada pela lei de Wien é sempre inferior à energia dada pela lei de Planck e esta sempre inferior à energia dada pela lei de Rayleigh.

Confirmações experimentais da lei de Planck

a) *Poder emissivo do corpo negro.*

A fórmula de Planck recebeu numerosas confirmações experimentais, e um ponto importante estava em deduzir da sua confrontação com a experiência os valores das constantes numéricos que nela figuram. Na expressão destas constantes, de parte k e c, só a constante h era desconhecida. A determinação de h fez-se medindo a uma temperatura determinada o poder emissivo do corpo negro, que se acha ligado por uma relação simples à densidade u da energia do radiamento.

A lei de Planck satisfaz à lei de Stefan, que obtivemos por raciocínios puramente termodinâmicos. Com efeito calculemos a densidade $u(T)$ da energia, de tôdas as freqüências, contida no recinto. Temos

$$u(T) = \int_0^\infty u(\nu, T)\, d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^\infty \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\, d\nu = \frac{8\pi k^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1},$$

fazendo $\frac{h\nu}{kT} = x$. Ora o valor dêste integral definido é $\frac{\pi^4}{15}$ e portanto

$$u(T) = \frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} T^4 = a\, T^4. \qquad (190)$$

É precisamente a lei de *Stefan-Boltzmann* (13) que concorda òptimamente com a experiência.

Como a é dado pelas medidas do poder emissivo do corpo negro:

$$a = 7{,}624 \times 10^{-15} \text{ ergs cm}^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ grau}^{-4},$$

podemos tirar o valor numérico da constante h suposta conhecida a constante k dos gases perfeitos.

Supondo desconhecida a constante k podemos recorrer às determinações espectrofotométricas do máximo de $u(\nu, T)$ a cada temperatura.

Igualando a zero a derivada de (188) em ordem a ν obtem-se fàcilmente

$$\frac{\nu_{max}}{T} = \alpha \frac{k}{h} = 5{,}8 \times 10^{10}. \qquad (191)$$

que é a *lei do deslocamento de Wien.* A constante α é a raiz positiva não nula da equação transcendente

$$(3 - \alpha)\, e^{\alpha} = 3,$$

e o seu valor é

$$\alpha = 2{,}77 \text{ aprox.}$$

As relações (190) e (191) dão para k um valor que coincide com os seus valores obtidos por outros métodos:

$$k = 1{,}37 \times 10^{-16} \text{ ergs grau}^{-1};$$

e para h

$$h = 6{,}55 \times 10^{-27} \text{ ergs seg.}$$

b) *Teoria dos calores específicos.*

Einstein obteve uma outra confirmação importante dos resultados de Planck na teoria dos calores específicos.

Einstein mostrou que a expressão da energia média dum oscilador harmónico linear de freqüência ν e em equilíbrio térmico à temperatura T:

$$\overline{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad (192)$$

permite representar as variações do calor específico dos sólidos com a temperatura. [1]

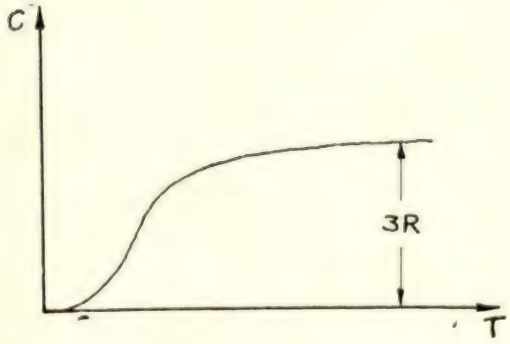
Se admitirmos que um átomo grama dum corpo simples no estado sólido contém N osciladores espaciais (3 graus de liberdade) sensìvelmente monocromáticos, e se a cada um dêstes graus de liberdade cabe em média uma energia (192), o calor atómico do corpo considerado será

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3\,N\,h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right) = \frac{3\,N\,e^{\frac{h\nu}{kT}}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}\,. \qquad (193)$$

Êste calor atómico tende para zero quando a temperatura tende para zero, contràriamente ao resultado da teoria clássica:

$$\overline{E} = \frac{1}{2}kT \qquad C_v = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{6}{2}NkT\right) = 3R \qquad (194)$$

segundo o qual o calor atómico é constante (lei de Duloug e Petit).



A lei de Einstein é confirmada pela experiência em primeira aproximação: as experiências de Nernst indicam uma variação mais lenta do que a indicada por (193).

P. Debije fêz a análise dos modos de vibração dos elementos duma rêde cristalina no estado sólido usando dum raciocínio análogo ao de Rayleigh e Jeans para um recipiente paralelopipédico cheio de radiamento, e conseguiu decompôr o espectro atribuindo cada freqüência a um oscilador determinado. Em seguida limita o espectro das ondas elásticas correspondentes a um comprimento de onda igual às distâncias médias dos átomos no cristal. Aplicando então a êste conjunto de osciladores a fórmula (192) de Planck obtem resultados que concordam tão exactamente quanto possível com os factos experimentais.

Mas êstes estudos saiem fóra do quadro destas lições.

A teoria das fluctuações e os «Licht-quanten»

No desenvolvimento da sua teoria Planck procurou conservar o mais possível as idéas clássicas, mas as confirmações «à posteriori», das suas novas concepções não justificavam de forma nenhuma os seus raciocínios que eram e são, como muitas vezes se tem dito, com mais ou menos consciência do que se diz, destituídos de lógica interna.

Por um lado utiliza os resultados da teoria electromagnética e por outro lado uma estatística inteiramente nova incompatível com aquela continuidade da estructura do radiamento que

---

[1] C. R. do Cong. Solvay 1912, pág. 411.

presupõe o electromagnetismo clássico. Assim, por exemplo, consideremos um pequeno volume V cheio de radiamento constituído pela juxtaposição de

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3} V d\nu$$

modos de vibração própria em todo o intervalo de freqüência $d\nu$; por um lado admitimos que a êstes modos de vibração correspondem energias que só podem ser múltiplos inteiros do quantum $h\nu$, e por outro lado supomos que a distribuïção da energia do radiamento é contínua. Êste ponto de vista teve de ser abandonado, e nós vamos ver presentemente as razões que Einstein tirou do estudo das fluctuações para transformar a teoria.

Concebamos num recinto cheio de radiamento, em equilíbrio com as parêdes à temperatura T, um pequeno volume V. O valor médio da energia contida em V e correspondente à banda da freqüência $d\nu$ é

$$\overline{E} = V u_\nu d\nu \; ; \qquad (195)$$

mas o valor instantâneo E desta energia afasta-se a cada instante do seu valor médio de sorte que vamos ter fluctuações irregulares de amplitude

$$\varrho = E - \overline{E} \qquad 196)$$

e cujo quadrado médio pode ser calculado pela fórmula já estabelecida

$$\overline{\varrho^2} = kT^2 \frac{d\overline{E}}{\partial T} \cdot$$

Considerando primeiramente a lei de Rayleigh-Jeans, temos

$$\overline{E} = V u_\nu d\nu = V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu$$

e portanto

$$\overline{\varrho^2} = V \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu^2 d\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu} \cdot \frac{\overline{E^2}}{V} \cdot$$

Considerando em seguida a lei rial de Planck, temos

$$\overline{E} = V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \; ,$$

e portanto

$$\overline{\varrho^2} = V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \left(\frac{h^2\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - \frac{h^2\nu^2 d\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} \right) ,$$

que se pode pôr sob a forma

$$\overline{\varrho^2} = h\nu \overline{E} + \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu} \cdot \frac{\overline{E^2}}{V} \cdot \qquad (197)$$

O resultado dêste cálculo é muito curioso porque faz aparecer dois termos distintos, um proporcional a $\overline{E}$, e o outro a $\overline{E^2}$.

O segundo termo não corresponde a nada de novo; é o mesmo que obtivemos com a lei de Rayleigh: representa o resultado das teorias clássicas e as fluctuações que dêle resultam são devidas à natureza ondulatória do radiamento. Com efeito, em cada ponto do volume V cruza-se

a cada instante um grande número de ondas de freqüência ν dirigidas em todos os sentidos e cujas fases apresentam valores quaisquer. Estas ondas interferem e formam uma rêde caprichosa de ondas estacionárias que se modifica a cada instante. Duas ondas com a mesma freqüência e de amplitudes a_1 e a_2 dão interferências cuja intensidade (energia por unidade de volume) é ora $(a_1 + a_2)^2$ ora $(a_1 - a_2)^2$ ora um valor qualquer compreendido entre êstes dois; em média o seu valor será $\overline{a_1^2} + \overline{a_2^2}$. Vê-se pois que se as amplitudes a_1 e a_2 forem multiplicadas por um factor s a energia média virá multiplicada por s^2; as fluctuações de energia variarão também como s^2, e o seu quadrado aumentará proporcionalmente a s^4, quere dizer a $\overline{E^2}$. Êste raciocínio pode aplicar-se a uma banda de freqüência $d\nu$, e entrando no detalhe dos cálculos podemos obter mesmo o coeficiente numérico de $\overline{E^2}$.

Mas como interpretar o primeiro têrmo de (197)?

Êste têrmo, como vão ver, conduz duma maneira muito simples à teoria dos *Licht-quanten* de Einstein.

Concebamos o radiamento como corpuscular e *composto de quanta de grandeza $h\nu$ independentes uns dos outros.*

Tratemos estes grãos de energia como átomos dum gaz cujas posições variam incessantemente segundo as leis do acaso, e admitamos que o número dêstes quanta sofre flutuações análogas às que sofre o número de moléculas contidas numa pequena parte do volume total.

Seja $\overline{N}_\nu$, calculado para um único e mesmo sistema considerado durante um tempo muito longo, ou para um grande número de sistemas idênticos considerados num mesmo instante, o número médio de fotões de freqüência ν, a menos $d\nu$, contidos no elemento de volume V do recinto; êles representam uma energia $\overline{E} = \overline{N}_\nu h\nu$.

Mas e valor rial de N_ν desvia-se a todo o instante de $\overline{N}_\nu$, de sorte que vamos ter fluctuações $\triangle N_\nu = N_\nu - \overline{N}_\nu$. Em virtude dum teorema de Bernouilli da teoria das probabilidades a fluctuação quedrática média será

$$\overline{(\triangle N_\nu)^2} = \overline{(N_\nu - \overline{N}_\nu)^2} = \overline{N_\nu} ,$$

e portanto

$$\overline{?^2} = \overline{N}_\nu h^2 \nu^2 = \overline{E} h\nu ,$$

quere dizer precisamente o primeiro têrmo de (197). Êste têrmo corresponde pois à concepção balística do radiamento.

Em resumo, *a flutuação quadrática média deduzida da lei de Planck, considerada como experimental, é formada de duas partes, a primeira corresponde a um radiamento formado de quanta $h\nu$ independentes, a segunda corresponde a um radiamento puramente ondulatório.*

A lei de Wien, que podemos obter colocando-nos no ponto de vista puramente descontínuo, e que é exacta na região das altas freqüências, só dá, como já vamos ver, o primeiro têrmo; a lei de Rayleigh, conforme ao electromagnetismo e válida para as baixas freqüências, só dá o segundo têrmo; a lei de Planck, válida em tôda a extensão do espectro, dá os dois termos: existe pois necessàriamente uma ligação entre as ondas e os corpúsculos de luz; no dia em que Planck descobriu a sua lei impôs-se a síntese da Dinâmica e da Óptica, que no caso mais geral é o objecto da Mecânica ondulatória. Na realidade a tentativa de síntese só foi feita 25 anos mais tarde por Luiz de Broglie.

Aplicação da estatística clássica ao gaz de luz (de Broglie)

Admitamos que o radiamento seja constituído por fotões, isto é por átomos de energia que se deslocam em tôdas as direcções com a mesma velocidade c. Cada átomo terá uma energia $h\nu$ e uma quantidade de movimento $\frac{h\nu}{c}$. O equilíbrio estatístico dêste gaz é realizado

pelas acções mútuas dos seus átomos que em tôdas as emergências conservam uma individualidade.

Êste gaz de átomos de luz em equilíbrio com a matéria pode de certo modo ser assimilado a um vapor saturado em presença da sua fase condensada.

Sendo dado um certo número de fotões, com uma energia total determinada, vejamos como é que êles se distribuem pelos diferentes estados de energia, ou, o que é o mesmo, pelas diferentes freqüências.

Aplicando ao conjunto a lei de distribuïção canónica, obtemos para o número N_ν de átomos de luz contidos no elemento de volume $d\Omega$ e cujas energias estão compreendidas entre $h\nu$ e $h(\nu + d\nu)$:

$$N_\nu = C e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\Omega . \qquad (198)$$

A teoria electromagnética conduz a um elemento $d\Omega$ da extensão em fase proporcional ao número de modos de vibração própria do recinto de volume V, que para o mesmo intervalo de freqüência é

$$d\Omega = V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu . \qquad (199)$$

Estes modos de vibração são considerados como igualmente prováveis «à priori».

Substituindo vem

$$N_\nu = C V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu \qquad (200)$$

e

$$u_\nu d\nu = \frac{N_\nu h\nu}{V} = C \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu . \qquad (201)$$

É a *lei de Wien*, forma limite da lei de Planck quando se supõe que $\frac{h\nu}{kT}$ é muito grande em face da unidade. Isto não é para extranhar, porque tendo considerado os movimentos dos átomos de luz como os das moléculas dum gaz, completamente independentes, devíamos necessàriamente chegar a uma lei cujo factor exponencial seria idêntico ao da lei de Maxwell.

Aplicando a esta lei de Wien a teoria das flutuações obtemos o primeiro termo deduzido da lei de Planck; com efeito

$$\overline{(\varepsilon)^2} = kT^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = C V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h^2\nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

$$= N_\nu h^2 \nu^2 .$$

Em conclusão, *aplicando a estatística clássica à concepção contínua da luz obtemos a lei de Rayleigh, válida para pequenos valores de* $\frac{h\nu}{kT}$; *aplicando a mesma estatística à concepção descontínua obtemos a lei de Wien, válida para grandes valores de* $\frac{h\nu}{kT}$; *ambas são formas degeneradas da lei exacta de Planck, válida em tôda a extensão do espectro, e que foi obtida inicialmente aplicando à concepção contínua uma estatística descontínua.*

A maneira como está redigida esta conclusão sugere naturalmente esta pregunta:

¿Não será possível imaginar uma estatística discontínua (diferente da de Planck) *que aplicada à concepção discontínua do radiamento dê ainda a lei de Planck?*

A resposta é afirmativa, mas antes de o mostrar (seguindo Bose) e a fim de preparar êsse estudo é interessante mostrar primeiro que a lei de Wien se pode ainda obter, procurando duma maneira diferente da do parágrafo precedente, o elemento da extensão em fase que corresponde ao elemento de energia dE.

Bose mostrou que nos podemos libertar da teoria electromagnética (em que nos fundámos anteriormente para obter o número de vibrações próprias dum recinto) admitindo que o quantum de radiamento (fotão) transporta uma quantidade de movimento $\frac{h\nu}{c}$ ao mesmo tempo que a energia $h\nu$.

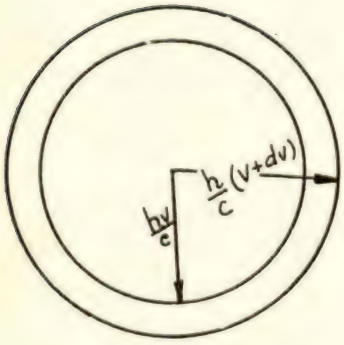
Cada fotão será representado num espaço a seis dimensões por um ponto cujas coordenadas são primeiro as três coordenadas de posição (x, y, z) e em seguida os três componentes da quantidade de movimento (p_x, p_y, p_z). O elemento da extensão em fase é portanto:

$$d\Omega = dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z\,.$$

A extensão em fase decompõe-se assim numa extensão em configuração e numa extensão em quantidade de movimento.

Para tôdas as freqüências compreendidas entre ν e $\nu + d\nu$ e para tôdas as posições possíveis no interior do recinto, temos:

$$\int_{\nu}^{\nu+d\nu} d\Omega = V \int dp_x\, dp_y\, dp_z\,. \qquad (202)$$



Ora para a freqüência ν os pontos representativos na extensão em quantidade de movimento acham-se sôbre a esfera:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2$$

de raio $\frac{h\nu}{c}$, e para a freqüência $\nu + d\nu$ acham-se sôbre a esfera de raio $\frac{h(\nu + d\nu)}{c}$. O integral do segundo membro de (202) é pois dado pelo volume compreendido entre estas duas superfícies esféricas:

$$\int dp_x\, dp_y\, dp_z = \frac{d}{d\nu} \cdot \frac{4\pi}{3}\left(\frac{h\nu}{c}\right)^3 d\nu = \frac{4\pi h^3 \nu^2}{c^3}\, d\nu\,,$$

donde

$$d\Omega = \frac{4\pi h^3 \nu^2}{c^3}\, V d\nu\,. \qquad (203)$$

Notemos agora que na concepção corpuscular da luz o fotão, no que respeita a sua estructura, e independentemente dos seus seis graus de liberdade (x, y, z, p_x, p_y, p_z), deve possuir um outro grau de liberdade que especifique o seu estado de polarização. Para cada $d\Omega$ deve haver dois estados de polarização diferentes, de sorte que devemos multiplicar o segundo membro de (203) por dois:

$$d\Omega = \frac{8\pi h^3 \nu^2}{c^3} V d\nu \ . \qquad (204)$$

Se introduzirmos agora êste $d\Omega$ na demonstração do parágrafo precedente, que nos conduziu à lei de Wien, somos conduzidos para N_ν ao valor

$$N_\nu = V \frac{8\pi h^3 \nu^2}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

e em seguida à lei de Wien por um raciocínio que de electromagnético nada tem.

IV PARTE

Os Novos Métodos de Estatística

Generalidades

a) Bose (1924) procurou em seguida um novo método de estatística que aplicado à concepção discontínua do radiamento o conduzisse à lei de Planck.

O novo método de estatística de Bose consiste primeiro *em substituir os elementos da extensão em fase infinitamente pequenos por elementos finitos, limitados, de extensão h^3, para três graus de liberdade.*

O número de estados possíveis, quere dizer o número de células elementares de extensão h^3 que vai corresponder à energia compreendida entre $h\nu$ e $h(\nu + d\nu)$ será então

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3} V d\nu .$$

Em seguida, o raciocínio de Bose introduz uma modificação completa na maneira de calcular o número de complexões que realizam uma dada distribuïção. Bose procura a maneira de realizar uma distribuïção *atribuindo uma individualidade não aos sistemas (fotões) mas aos estados de energia ou às células da extensão em fase que os representam.*

Isto parece mais natural, porque êstes estados ou células h^3 são bem diferentes umas das outras, enquanto que os fotões não o são.

Não parece natural, com efeito, admitir que um fotão do interior dum recinto conserve em tôdas as emergências a sua individualidade, pois as parêdes emitem e absorvem radiamento. Mais, o seu número não é necessàriamente invariável, porque um fotão de freqüência ν, pode ser

absorvido pela parêde e substituido pela emissão de vários fotões de freqüências ν', ν''..... tais que $\nu = \nu' + \nu'' + \ldots\ldots$, sem que a energia varie.

Einstein aplicou êste novo método de estatística de Bose aos gases e obteve as leis do fenómeno da *degenerescência quântica.*

b) Há ainda um outro novo método de estatística que foi desenvolvido por Pauli, Fermi e Dirac. Êste método completa o precedente: enquanto que no método de Bose cada célula h^3 da extensão em fase pode conter um número qualquer de fotões, neste outro método cada célula só pode conter ou *zero* sistemas ou *um* sistema. Se uma célula já se acha ocupada por um sistema, nenhum outro sistema poderá vir alojar-se nela: *há impenetrabilidade dos corpúsculos (de energia ou de matéria) do ponto de vista da extensão em fase.*

Os resultados a que conduz êste método são os seguintes: aplicado aos gases dá de novo, mas duma maneira muito mais exacta as leis de degenerescência; aplicado aos fotões *já não dá* a lei de Planck. Quere dizer: *devemos tomar duas atitudes diferentes, do ponto de vista da Mecânica estatística, quando se trata de matéria ou de radiamento.*

Estatística de Bose-Einstein

O novo método de estatística de Bose-Einstein faz predominar a individualidade dos estados em que se podem achar os sistemas e introduz *ipso-facto* uma espécie de solidariedade entre os elementos constitutivos do radiamento. Êste método conduz à lei de Planck e às flutuações que lhe correspondem. Retomemos primeiro os resultados estabelecidos anteriormente do ponto de vista da estatística ordinária aplicada aos quanta, insistindo sôbre a concepção da individualidade dos sistemas (fotões).

A posição dêstes fotões no espaço pode ser qualquer; a sua velocidade é constante e igual a c, e a repartição das suas direcções isótropa. A energia dos fotões é $h\nu$ e a sua quantidade de movimento $\frac{h\nu}{c}$.

a) *Células finitas da extensão em fase*

Calculámos há pouco o elemento da extensão em fase correspondente aos diferentes estados que o fotão pode tomar quando a sua posição varia no volume V e quando a sua energia (ou a sua freqüência) varia de $h\nu$ a $h(\nu + d\nu)$; tendo em conta os dois estados de polarização possíveis, o elemento de volume era

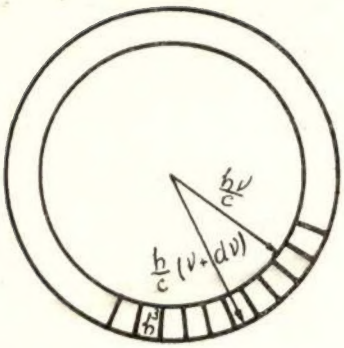
$$\frac{8\pi h^3 \nu^2}{c^3} V\, d\nu\,. \qquad (205)$$

Mas se os elementos da extensão em fase são finitos e de extensão h^3, o seu número será

$$g_\alpha = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} V\, d\nu\,. \qquad (206)$$

Cada uma destas g_α células corresponde a *um estado diferente e a uma mesma energia:* devem pois ser consideradas, de acôrdo com o nosso postulado fundamental, de igual probabilidade «à priori».

Êste número g_α é análogo ao *factor de degenerescência* da Estatística clássica. E é realmente notável que se consiga reobter por um processo tão directo o resultado de Debije, Weyl e Conrant, etc. sôbre o número de vibrações próprias dum recinto de volume V na teoria electromagnética. A marcha seguida aqui nada tem de electromagnética e o raciocínio é mais coerente.



Representemos ùnicamente a extensão em quantidade de movimento.

Na zona compreendida entre as duas esferas temos g_α células de extensão h^3.

Tomemos um número determinado de fotões aos quais fornecemos a energia total

$$U = \Sigma_{(\alpha)} N_\alpha h\nu \qquad (207)$$

e procuremos a distribuïção mais provável pelas diferentes freqüências. Entre as freqüências ν e $\nu + d\nu$ temos N_α fotões, de sorte que

$$N = \Sigma_{(\alpha)} N_\alpha \, . \qquad (208)$$

Para obtermos, de tôdas as distribuïções compatíveis com (207), a mais provável vamos tomar para medida da probabilidade duma distribuïção o número de maneiras de a realizar.

b) *Aplicação da estatística clássica a estas células.*

Se atribuirmos uma individualidade a cada fotão devemos considerar diferentes duas complexões não sòmente se houver números diferentes de fotões em cada célula, mas ainda se, nas células, os fotões são diferentes.

Calculemos o número de complexões duma distribuïção caracterizada pela presença de N_α fotões na camada α. Calculemos primeiro o número de complexões que se podem obter permutando entre si as N_α fotões duma mesma camada: como em cada célula pode haver um número qualquer de fotões, temos de fazer os arranjos completos de g_α índices N_α a N_α, que são

$$g_\alpha^{N_\alpha} \, .$$

Sem permutar os fotões entre as diferentes camadas, façamos a mesma operação em cada camada; obtemos para o conjunto dos N fotões o produto

$$\Pi_{(\alpha)} g_\alpha^{N_\alpha} \, .$$

Se agora permutarmos os fotões entre as camadas, introduz-se o factor

$$\frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_\alpha!} \, .$$

O número de complexões será então na hipótese da individualidade dos fotões:

$$W = N!\, \Pi_{(\alpha)} \frac{g_\alpha^{N_\alpha}}{N_\alpha!} \, . \qquad (209)$$

Admitindo que os N_α são suficientemente grandes para podermos utilizar a fórmula simplificada de Stirling, teremos

$$\log W = N \log N + \Sigma_{(\alpha)} (N_\alpha \log g_\alpha - N_\alpha \log N_\alpha) \qquad (210)$$

$$\delta \log W = \Sigma_{(\alpha)} (\log g_\alpha - 1 - \log N_\alpha)\, \delta N_\alpha \, . \qquad (211)$$

Para termos em conta (207) e (208) multiplicamos as suas variações pelas constantes $-\beta$ e $\log a + 1$, e juntamos membro a membro a (211). Vem

$$\partial \log W = \Sigma_{(\alpha)} (\log g_\alpha - \log N_\alpha + \log a - \beta h\nu) \partial N_\alpha = 0 \quad ,$$

de sorte que

$$\log g_\alpha - \log N_\alpha + \log a - \beta h\nu = 0 \quad ,$$

donde

$$N_\alpha = a\, g_\alpha\, e^{-\beta h\nu} \quad . \qquad (212)$$

a e β determinam-se pelas condições impostas (207) e (208). Se fizermos agora

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad ,$$

vem

$$N_\alpha = a\, g_\alpha\, e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

e como g_α é proporcional a $\nu^2 d\nu$, reobtemos a lei de Wien.

$$N_\alpha = C V \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu \, ,$$

com uma energia por unidade de volume da forma

$$C' \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu \, .$$

c) *Aplicação da Estatística de Bose*

Para reobtermos a lei de Planck é necessário utilizar a nova estatística de Bose.

Vejamos, com as mesmas hipóteses, o que se obtém renunciando à individualidade dos fotões.

Para obtermos o número de complexões duma distribuïção, vamos considerar como uma única e mesma complexão tôdas aquelas em que o número de fotões em cada célula fôr o mesmo.

Temos N_α fotões a distribuir por g_α células, de sorte que vamos ter um número de complexões igual ao número de combinações completas dos g_α índices característicos das células N_α a N_α, isto é

$$\frac{(N_\alpha + g_\alpha - 1)!}{N_\alpha!\,(g_\alpha - 1)!} \, .$$

Fazendo a mesma operação para cada uma das camadas, o número total de complexões será o produto

$$W = \Pi_{(\alpha)} \frac{(N_\alpha + g_\alpha - 1)!}{N_\alpha!\,(g_\alpha - 1)!} \, . \qquad (213)$$

Vê-se por esta expressão que, contràriamente ao que se passava na estatística clássica, o número total N de fotões não intervem, de sorte que *não faremos nenhuma hipótese sôbre o*

número total de fotões, que fica indeterminado. Mas, naturalmente, supomos dada a energia total U contida no recinto de volume V:

$$U = \Sigma N_{(\alpha)} h\nu \ . \tag{214}$$

Agora o raciocínio é análogo ao que fizemos em Mecânica estatística clássica. Suporemos que os números g_α e N_α são suficientemente grandes para podermos desprezar a unidade em face deles, e obtemos

$$\log W = \Sigma_\alpha \{(N_\alpha + g_\alpha) \log (N_\alpha + g_\alpha) - g_\alpha \log g_\alpha - N_\alpha \log N_\alpha\} \ . \tag{215}$$

Quando se faz variar o número N_α de fotões existentes numa camada, os g_α são constantes, de sorte que

$$\partial \log W = \Sigma_\alpha \{\log (N_\alpha + g_\alpha) - \log N_\alpha\} \partial N_\alpha \ . \tag{216}$$

Multiplicando a variação de (214) por $-\beta$ e somando membro a membro, temos

$$\partial \log W = \Sigma_\alpha \left\{ \log \frac{N_\alpha + g_\alpha}{N_\alpha} - \beta h\nu \right\} \partial N_\alpha = 0 \ ,$$

donde

$$\frac{N_\alpha + g_\alpha}{N_\alpha} = e^{\beta h\nu} \ ,$$

e pondo como anteriormente $\beta = \frac{1}{kT}$:

$$\frac{g_\alpha}{N_\alpha} = e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1$$

e finalmente

$$N_\alpha = V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \ .$$

A densidade de energia por unidade de volume é portanto:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \ ,$$

que é a *lei de Planck.*

Aplicação desta estatística às moléculas dum gaz (Einstein)

Como o abandono da individualidade dos sistemas foi frutuoso, Einstein aplicou êste método de estatística de Bose aos gazes perfeitos.

O raciocínio é fundamentalmente o mesmo; a única diferença está em que as moléculas se distinguem uma das outras primeiro pelas suas velocidades, e depois pela sua energia potencial E_0 que varia num campo de fôrças exterior com a posição das moléculas.

A energia total duma molécula é

$$E = E_0 + \frac{1}{2} m v^2 = E_0 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} , \qquad (217)$$

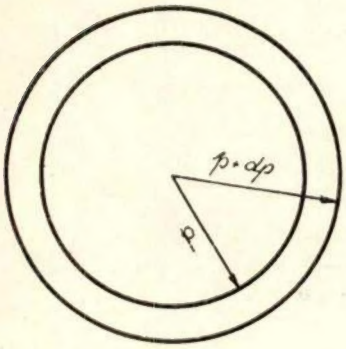
introduzindo o momento p.

A massa m será constante porque as velocidades das moléculas são fracas nas condições usuais.

Se o gaz se acha contido num recipiente de volume V, para termos a extensão em fase total, será necessário combinar uma extensão em configuração com uma extensão em quantidade de movimento.

Procuremos primeiro o elemento da extensão em quantidade de movimento. A extensão da camada compreendida entre as duas esferas é

$$d\left(\frac{4}{3}\pi p^3\right) = 4\pi p^2 dp .$$



Se a energia potencial varia dum ponto para outro é necessário fazer uma distinção dos diferentes elementos de volume. Vamos considerar apenas o caso em que não há campo de fôrças exterior, supor portanto que os diferentes elementos de volume são equivalentes.

O elemento da extensão em fase $d\Omega$ será.

$$d\Omega = V 4\pi p^2 dp ,$$

para as moléculas cuja energia está compreendida entre E e $E + dE$.

O número g_α de células de extensão h^3 nesta camada será:

$$g_\alpha = \frac{4\pi p^2}{h^3} V dp .$$

O cálculo agora segue da mesma maneira que anteriormente substituindo $h\nu$ por E:

$$U = \Sigma_{(\alpha)} N_\alpha E_\alpha ,$$

$$W = \Pi_{(\alpha)} \frac{(N_\alpha + g_\alpha - 1)!}{N_\alpha!\,(g_\alpha - 1)!} ,$$

$$\delta \log W = \Sigma_{(\alpha)} \left(\log \frac{N_\alpha + g_\alpha}{N_\alpha} - \beta E_\alpha\right) \delta N_\alpha .$$

Ora aqui o número total de moléculas é dado:

$$\Sigma_{(\alpha)} N_\alpha = N$$